

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

ÉTUDE DE LA FAISABILITÉ ET DE L'EFFICACITÉ
ÉNERGÉTIQUE DE LA CATALYSE HÉTÉROGÈNE ASSISTÉE
PAR INDUCTION ÉLECTROMAGNÉTIQUE À L'AIDE DE LA
FERRITE DE NICKEL

Mémoire de maîtrise
Spécialité : Génie chimique

Louis-Simon PERREAULT

Sherbrooke (Québec), Canada

Septembre 2019

MEMBRES DU JURY

Nadi BRAIDY

Directeur

Bernard MARCOS

Co-Directeur

Jocelyn VEILLEUX

Évaluateur

Marc-Antoine LAUZON

Rapporteur

Sommaire

Dans le cadre de la mise en marché des technologies de synthèse d'hydrocarbures « propres », l'efficacité énergétique des unités de catalyse est un enjeu important. Dans ce contexte, le chauffage spécifique du catalyseur par induction électromagnétique apparaît comme une avenue ayant un grand potentiel d'économie d'énergie. Ce mémoire de maîtrise présente donc l'utilisation de la ferrite de nickel (NiFe_2O_4) dans une application de catalyse en phase gazeuse assistée par induction électromagnétique du catalyseur.

Tout d'abord, le développement d'une formulation catalyseur-matrice extrudable ayant comme ingrédient actif de la ferrite de nickel nanométrique est présenté. Ensuite, le potentiel de chauffage et l'activité catalytique de cette formulation sont démontrés par des essais réalisés avec le système de chauffage par induction ainsi que dans un réacteur catalytique conventionnel. Ainsi, la ferrite de nickel pure est capable d'atteindre une température apparente moyenne de 295 °C lorsque chauffée par une bobine alimentée avec un courant de 600 A oscillant à 170 Hz, ce qui est supérieur à la température d'activation de la réaction de gaz à l'eau inverse rapportée dans la littérature. Lorsque chauffée à 300 °C dans un four tubulaire, une formulation composée de 27% du catalyseur est en mesure d'effectuer la réaction de manière découplée. Sans ferrite de nickel, par contre, une formulation semblable est incapable de produire du CO.

En troisième lieu, l'efficacité énergétique du chauffage par induction est étudiée par le biais d'une étude comparative opposant un réacteur de catalyse assisté par induction à un réacteur de catalyse hétérogène chauffé de manière conventionnelle. Cette étude ne permet pas de déterminer lequel des réacteurs utilise le plus efficacement l'énergie. Elle montre cependant que l'induction électromagnétique est de loin supérieure au chauffage en fournaise en termes de rapidité, ce qui peut avantager cette première dans des applications de catalyse en cuve. L'étude montre également que cette même méthode a le désavantage de générer des gradients de température importants au sein du lit catalytique, de sorte que la température moyenne de celui-ci est difficile à mesurer.

Finalement, les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude montrent systématiquement une perte de masse et un changement de coloration localisé dont la nature exacte reste à déterminer.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de recherche. Le Pr. Nadi Braidy, d'une part, pour sa patience quasi-infinie et sa persistance à croire en moi, et le Pr. Bernard Marcos, d'autre part, pour ses questions difficiles qui m'ont poussé à aller plus loin dans mon analyse. Merci ensuite aux techniciens du Département de génie chimique et génie biotechnologique Isabelle Arsenault, Marc Couture, Jacques Gagné, Serge Gagnon, Stéphane Guay et Valérie Larouche, auxquels j'ajouterais Kossi Béré, André Bilodeau et Henri Gauvin. Sans leur support dans le développement des divers montages, ce projet de recherche n'aurait pas pu aboutir. Merci également à tout le personnel du Centre de caractérisation des matériaux (CCM), Charles Bertrand, Sonia Blais, Stéphane Gutierrez et Carl St-Louis, pour m'avoir formé sur les différents appareils de caractérisation et d'avoir répondu à mes mille-et-une questions.

J'aimerais bien sûr remercier mes collègues et ex-collègues du laboratoire 2PIN, Laura Paradis-Fortin, Jérôme Menneveux, Marine Chambard, Nicolas Dumaresq et Fanny Casteignau, pour leur support moral tout au long de mes trois années au laboratoire. Heureusement que vous étiez-là! Merci aussi à mon prédécesseur, le Dr. Samuel Bastien, pour avoir pavé la voie à ce projet. Merci également aux membres de mon jury, les professeurs Jocelyn Veilleux et Marc-Antoine Lauzon, pour le temps qu'ils ont pris pour réviser ce mémoire.

Enfin, j'aimerais remercier très particulièrement le Dr. Ignacio Jorge de Castellanos-Beltran ainsi que le « très-bientôt-Dr. » Romain Fernique. Merci énormément pour ton mentorat, Nacho, je ne serais tout simplement jamais arrivé à terminer sans tes conseils. Quant à toi, Romain, ton expertise en caractérisation et en informatique ainsi que tes talents de graphiste m'ont dépanné tant de fois que je ne saurais les compter. Je te souhaite tout le courage du monde pour la rédaction de ta thèse, car tu la mérites bien!

Table des matières

Sommaire.....	<i>i</i>
Remerciements.....	<i>iii</i>
Table des matières	<i>iv</i>
Liste des figures.....	<i>vii</i>
Liste des tableaux.....	<i>ix</i>
Liste des équations	<i>x</i>
1 Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Question de recherche.....	2
1.3 Approche proposée	3
1.4 Objectifs spécifiques.....	4
1.5 Contributions originales.....	5
1.6 Plan du document	5
2 État de l’art.....	7
2.1 Catalyse chimique	7
2.1.1 Catalyse hétérogène.....	7
2.2 Induction électromagnétique.....	8
2.2.1 Introduction.....	8
2.2.2 Relaxation de Néel.....	9
2.2.3 Calcul de la puissance dissipée	10
2.2.4 Applications à la catalyse hétérogène	11
2.3 Ferrite de nickel.....	12
2.3.1 Propriétés cristallines et magnétiques	12
2.3.2 Propriétés catalytiques	14

3	<i>Méthodologie générale.....</i>	<i>19</i>
3.1	Description des montages réactionnels	19
3.1.1	Réacteur de catalyse « classique »	20
3.1.2	Réacteur de catalyse assistée par induction.....	23
3.1.3	Système d'analyse des gaz	26
3.1.4	Système d'admission des gaz	27
3.2	Formulation catalytique.....	28
3.2.1	Méthodologie utilisée pour la cuvée A.....	29
3.2.2	Méthodologie utilisée pour les cuvées B et O.....	33
3.3	Méthodes de calcul.....	37
3.3.1	Calcul du nombre de moles de CO générées.....	37
3.3.2	Calcul de la quantité d'énergie injectée dans le système.....	39
4	<i>Essais préliminaires.....</i>	<i>40</i>
4.1	Validation du chauffage du catalyseur par induction magnétique	40
4.1.1	Matériel et méthode	40
4.1.2	Résultats et discussion.....	41
4.2	Validation de l'activité catalytique de la formulation	42
4.2.1	Méthodologie	43
4.2.2	Résultats et discussion.....	43
4.3	Essai de catalyse avec une formulation sans catalyseur	45
4.3.1	Introduction.....	45
4.3.2	Formulation « blanche » sans catalyseur	45
4.3.3	Réduction à l'hydrogène.....	46
4.3.4	Ré-oxydation au CO ₂	46
4.3.5	Résultats et discussion.....	47
4.4	Création d'une courbe consigne – température pour le réacteur vertical.....	49
4.4.1	Introduction.....	49
4.4.2	Méthodologie	49
4.4.3	Résultats	50
4.4.4	Discussion	52
5	<i>Étude comparative de catalyse.....</i>	<i>54</i>

5.1	Introduction	54
5.2	Essais de catalyse effectués dans le réacteur vertical	55
5.2.1	Introduction.....	55
5.2.2	Méthodologie	56
5.2.3	Résultats	58
5.3	Essais de catalyse dans le réacteur horizontal « classique »	69
5.3.1	Introduction.....	69
5.3.2	Méthodologie	69
5.3.3	Résultats	72
5.4	Discussion	77
5.4.1	Apparence des échantillons.....	77
5.4.2	Perte de masse des échantillons	79
5.4.3	Comparaison des deux systèmes de chauffage	80
6	Conclusion	85
6.1	Sommaire des résultats	85
6.2	Contributions originales.....	86
6.3	Travaux futurs	87
6.3.1	Améliorations à l'étude comparative	87
6.3.2	Modélisation.....	88
6.3.3	Caractérisation additionnelle des échantillons	90
	Bibliographie.....	92

Liste des figures

Figure 1.1. Schéma montrant l'opération en boucle (chemical looping) de la réaction du gaz à l'eau inverse.....	4
Figure 2.1. Étapes d'une réaction de catalyse hétérogène. [3].....	7
Figure 2.2. Boucle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique. [5].....	10
Figure 2.3. Structure cristalline spinelle [16]	13
Figure 2.4. Schéma montrant les moments magnétiques d'un matériau paramagnétique en l'absence (droite) et en présence (gauche) d'un champ magnétique externe	14
Figure 2.5. Réduction du butène par un mécanisme de Mars-van Krevelen [19].....	15
Figure 2.6. Schéma de la réduction à l' H_2 et de l'oxydation au CO_2 d'un spinelle de $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ @ 400 °C pour des cas où $x \leq 1$. [26].....	18
Figure 3.1. Concept général du montage de catalyse	19
Figure 3.2. Schéma du montage réactionnel de catalyse conventionnelle, tel qu'utilisé lors des essais préliminaires.....	20
Figure 3.3. Photographie du montage de catalyse conventionnelle, excluant la plateforme d'injection des gaz et l'analyseur.	22
Figure 3.4. Schéma du montage réactionnel de catalyse conventionnelle, tel qu'utilisé pour l'étude comparative	23
Figure 3.5. Schéma du montage de catalyse assistée par induction, tel qu'utilisé pour l'étude comparative	24
Figure 3.6. Photographie de la partie supérieure du réacteur de catalyse assistée par induction.....	26
Figure 3.7. Photographie du spectromètre NDIR California Analytical Instruments Model 200	27
Figure 3.8. Image de terre de diatomée prise par microscopie électronique à balayage (Borel, 2019)	30
Figure 3.9. Méthodologie de préparation de la formulation catalytique sous forme de poudre	31
Figure 3.10. Photo de la seringue modifiée	32
Figure 3.11. Proportions massiques des composants de la cuvée de formulation catalytique A, après calcination.	32
Figure 3.12: Composition massique de la formulation B, avant l'étape de calcination.....	34
Figure 3.13. Méthodologie de préparation de la formulation catalytique sous forme de monolithes.....	35
Figure 3.14. Photo du guide d'extrusion utilisé pour préparer les cuvées B et O.	36
Figure 3.15: Composition massique de la formulation B, après calcination.....	37
Figure 4.1. Image thermographique de l'échantillon de $NiFe_2O_4$ nanostructurée après ~ 1 min. de chauffage inductif à 600,6 A.....	41
Figure 4.2. Suivi des concentrations de CO_2 et de CO pendant la phase de réoxydation de l'essai de validation de la réaction.....	44
Figure 4.3. Composition massique de la formulation blanche, après l'étape de calcination.....	46

<i>Figure 4.4. Suivi des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de ré-oxydation de l'essai de catalyse avec formulation « blanche ».</i>	48
<i>Figure 4.5. Évolution des températures moyenne et maximale lors de l'essai de chauffage par induction à 155,3 A de consigne.</i>	51
<i>Figure 4.6. Valeurs à l'état de régime de température de l'échantillon lors des essais de chauffage dans le réacteur vertical.</i>	52
<i>Figure 5.1. Image thermographique prise pendant l'essai V3, 30 minutes après le début de l'étape de réduction du catalyseur</i>	56
<i>Figure 5.2. Évolution de la température pendant les phases (a) de réduction et (b) de réoxydation de l'essai V1 telle que suivie via la caméra thermique.</i>	58
<i>Figure 5.3. Températures atteintes par l'échantillon en état de régime permanent en fonction de la puissance observée au générateur, pendant la phase de réoxydation du catalyseur.</i>	60
<i>Figure 5.4. Image thermographique prise pendant l'essai V1, à 35 minutes de la phase de réoxydation. La ligne ayant servi à tracer le profil de température radial apparaît en turquoise.</i>	61
<i>Figure 5.5. Profils radiaux de température à la fin de la phase de réoxydation du catalyseur</i>	62
<i>Figure 5.6. Essai de catalyse sous induction V3 — suivi des concentrations de CO et de CO₂ pendant la phase de réoxydation du catalyseur</i>	64
<i>Figure 5.7. Quantité de CO produit par catalyse assistée par induction en fonction de la puissance de l'inducteur (durée de 55 min).</i>	66
<i>Figure 5.8. Photos du porte-échantillon du réacteur à induction prises après l'essai V3, montrant l'échantillon avec (a) et sans (b) la couche supérieure de monolithes.</i>	68
<i>Figure 5.9. Photos de l'échantillon utilisé dans l'essai V2 montrant la couche inférieure (a) et supérieure (b).</i>	68
<i>Figure 5.10. Évolution des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de réoxydation du catalyseur de l'essai de catalyse H3.</i>	73
<i>Figure 5.11. Quantité de CO produit lors des 29 premières minutes de la phase de réoxydation de chaque essai en fonction de la température moyenne de l'échantillon pendant cette étape.</i>	75
<i>Figure 5.12. Perte de masse de l'échantillon en fonction de la durée (a) et de la température moyenne (b) de l'étape de réoxydation.</i>	76
<i>Figure 5.13. Photographie de l'échantillon utilisé lors de l'essai H2, après la vidange du réacteur.</i>	77
<i>Figure 5.14. Quantité de CO produit par rapport à l'énergie investie pendant la phase de réoxydation pour tous les essais.</i>	80

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Comparaison de la puissance transmise par différentes méthodes de chauffage (adapté de [4]).....	9
Tableau 2.2. Quelques propriétés physiques de la ferrite de nickel.....	13
Tableau 2.3. Réactions catalytiques obéissant au mécanisme Mars - van Krevelen et utilisant la ferrite de nickel comme catalyseur.	16
Tableau 3.1. Comparaison des dimensions des deux réacteurs horizontaux utilisés	21
Tableau 3.2. Caractéristiques pertinentes du spectromètre d'absorption infrarouge.....	27
Tableau 3.3. Proportions des composants de la matrice tel que détaillés par Gross	29
Tableau 4.1. Valeurs de consigne utilisées pour établir la courbe consigne-température en ampères (A) et en pourcentage (%)	50
Tableau 5.1. Paramètres expérimentaux utilisés pour les essais menés dans le réacteur à induction.....	55
Tableau 5.2. Consignes de courant électrique utilisées pour l'étape de ré-oxydation des essais de catalyse assistée par induction.....	57
Tableau 5.3. Puissance et températures obtenues aux différents essais pendant la phase de réduction à l'hydrogène.....	60
Tableau 5.4. Proportions de catalyseur actif à l'étape de ré-oxydation du catalyseur, estimées à l'aide du profil de température de la surface de l'échantillon.....	63
Tableau 5.5. Quantité de CO produit par chaque essai de catalyse assistée par induction et durée correspondante de la phase de réoxydation du catalyseur.....	66
Tableau 5.6. Changement de masse des échantillons de catalyseur supporté pendant les essais de catalyse assistée par induction.....	67
Tableau 5.7. Températures visées et consignes au four utilisées lors des essais en réacteur horizontal.....	70
Tableau 5.8. Résumé des températures atteintes lors de chacune des étapes des essais menés dans le réacteur horizontal	72
Tableau 5.9. Quantité de CO produit pendant l'étape de réoxydation du catalyseur lors des essais en réacteur horizontal	74
Tableau 5.10. Changement de masse de l'échantillon de catalyseur supporté pendant l'essai.....	75

Liste des équations

Équation 1.1	1
Équation 1.2	1
Équation 1.3	3
Équation 2.1	10
Équation 2.2	17
Équation 2.3	17
Équation 3.1	37
Équation 3.2	38
Équation 3.3	38
Équation 3.4	38
Équation 3.5	39
Équation 3.6	39
Équation 5.1	79
Équation 5.2	84

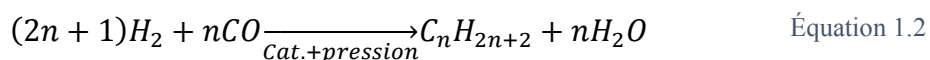
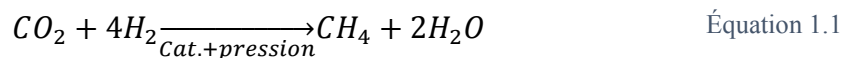
1 Introduction

1.1 Mise en contexte

La catalyse hétérogène a connu son essor lors du développement de l'industrie pétrochimique. Dans les années 1930, celle-ci a en effet développé le craquage catalytique afin de pouvoir obtenir de la gazoline à partir des fractions lourdes à faible valeur du pétrole. À ce moment-là, les catalyseurs utilisés étaient des métaux précieux, ce qui rendait les procédés catalytiques très coûteux à mettre en place et dispendieux à maintenir. Éventuellement, des travaux de recherche menés par l'industrie pétrolière ont donné naissance, dans les années 60, aux catalyseurs à base de zéolites. [1]

Depuis, la recherche sur la catalyse hétérogène a continué à être grandement alimentée par le secteur de la pétrochimie. Aujourd'hui, alors que les conséquences des changements climatiques se font sentir plus violemment à chaque année qui passe, la communauté scientifique mondiale oriente ses efforts vers l'exploitation de sources de carbone moins polluantes que le pétrole, comme le gaz naturel ou la biomasse agricole.

Puisque ces sources ne contiennent pas naturellement les molécules actuellement utilisées par l'industrie chimique et le secteur des transports, les chercheurs ont commencé à s'intéresser à des réactions de synthèse comme celle de Sabatier (voir Équation 1.1) ou celle de Fischer-Tropsch (voir Équation 1.2), qui permettent toutes deux d'obtenir des hydrocarbures à partir d'hydrogène et de carbone inorganique.



Afin de réduire notre dépendance aux carburants fossiles, ces nouvelles technologies de synthèse devront être non seulement propres mais rentables. Maximiser l'efficacité énergétique des unités de catalyse constitue donc certainement un objectif prioritaire pour les entreprises qui tentent de les mettre en marché. Dans cette optique, un concept prometteur à avoir émergé est le chauffage spécifique du catalyseur par induction électromagnétique. Ce concept, qui se base sur le fait que les réactions n'ont lieu qu'à la surface des sites catalytiques solides en catalyse hétérogène, est au carrefour de l'électromagnétisme, de la science des matériaux et du génie chimique.

Le projet de maîtrise présenté ici a un double objectif : d'une part, démontrer la faisabilité d'un tel procédé en laboratoire et d'autre part, d'en étudier l'efficacité énergétique. Ce travail s'inscrit dans une entreprise plus vaste du laboratoire du Pr. Braidy qui est de développer une plateforme de test polyvalente permettant de tester rapidement, dans des conditions proches de celles retrouvées dans l'industrie, des nanomatériaux propices à être utilisés comme catalyseurs et pouvant être stimulés par des méthodes de chauffage spécifique.

1.2 Question de recherche

Le fait que la ferrite de nickel combine des propriétés magnétiques et catalytiques constitue une opportunité d'utiliser le chauffage spécifique dans un procédé de catalyse hétérogène. Ceci amène à la question de recherche suivante :

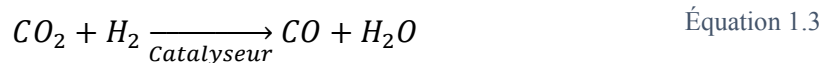
Serait-il possible d'améliorer l'efficacité énergétique d'un réacteur de catalyse hétérogène par le chauffage spécifique du catalyseur par induction électromagnétique?

1.3 Approche proposée

Le présent projet de recherche a pour objectif principal de répondre à cette question, d'une part en démontrant la faisabilité d'utiliser la NiFe_2O_4 comme catalyseur et source de chaleur dans une application de catalyse et, d'autre part, en comparant l'efficacité énergétique du chauffage par induction électromagnétique à une méthode de chauffage classique, soit le chauffage du réacteur catalytique dans une fournaise électrique. Au niveau de la réaction de catalyse hétérogène, deux critères de sélection ont orienté le choix :

- La réaction devait être endothermique afin que le taux de réaction soit dépendant de l'efficacité du transfert d'énergie;
- La température d'activation de la réaction devait se trouver en deçà de la température de Curie du catalyseur;

Selon ces critères, la réaction du gaz à l'eau inverse (*reverse water-gas shift* en anglais), dont l'équation figure ci-dessous, a été retenue :



Il a été décidé d'effectuer cette réaction sous sa forme découplée, puisque c'est sous cette forme que les conditions réactionnelles sont les mieux définies dans la littérature. Tel qu'expliqué dans l'État de l'art (voir Section 2.3.2), les auteurs de la littérature ne s'entendent pas au sujet du mécanisme exact par lequel s'opère cette réaction chez les spinelles. La majorité des auteurs affirment qu'il s'agit d'un mécanisme de type Mars – van Krevelen, de sorte que la réaction découplée pourrait être représentée par la Figure 1.1.

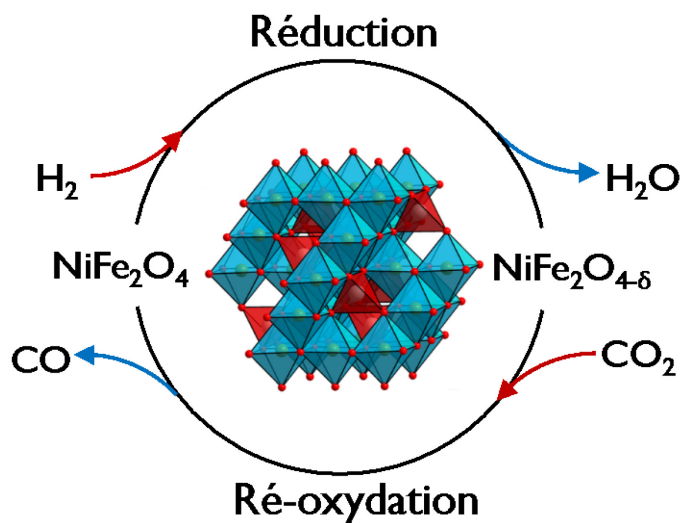


Figure 1.1. Schéma montrant l'opération en boucle (chemical looping) de la réaction du gaz à l'eau inverse. (Crédit : A. Eloizo, A. Fioravante De Siqueira, C. Silva Danna, F. Silva Bellucci, F. Camargo Cabrera, L.E. Kerche Silva (2013). Publié dans [2] et utilisé sous la licence CC BY 3.0 : <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>. Disponible au <http://dx.doi.org/10.5772/57211>.)

Ce schéma montre que la réaction découplée procède en deux grandes étapes. Dans la première, appelée réduction, de l'hydrogène vient arracher des atomes d'oxygène (représentés sous la forme de sphères rouges dans l'image au centre) à la maille de NiFe_2O_4 pour former de l'eau. La ferrite se retrouve alors sous une forme déficitaire en oxygène notée $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ ou même réduite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$). Dans la seconde réaction, la ré-oxydation, du dioxyde de carbone est passé sur cette ferrite déficitaire (ou réduite), ce qui permet à cette dernière de combler ses lacunes (ou de se réoxyder) en réduisant le CO_2 en monoxyde de carbone.

1.4 Objectifs spécifiques

Compte tenu des paramètres énoncés précédemment, les objectifs spécifiques se détaillent comme suit :

- A. Développer une formulation catalytique pouvant être utilisée dans un réacteur catalytique vertical à lit fixe à partir de NiFe_2O_4 nanométrique générée par plasma.

- B. Démontrer la possibilité de faire de la catalyse assistée par induction magnétique avec la NiFe_2O_4 agissant à la fois comme catalyseur et source de chaleur.
- C. Effectuer des essais de catalyse dans chaque montage sous la forme d'une étude comparative et mesurer la quantité de CO généré et d'énergie consommée dans chaque essai.
- D. Utiliser l'investissement spécifique en énergie (énergie dépensée/mole de CO obtenue) comme base de comparaison pour comparer les méthodes de chauffage.

1.5 Contributions originales

Bien que d'autres groupes de recherche travaillent actuellement sur l'application de l'induction à la catalyse (voir Section 2.2.4), ce projet se distingue des travaux effectués jusqu'ici par trois aspects. Premièrement, il s'agit de la première fois où de la catalyse hétérogène assistée par induction électromagnétique est réalisée en utilisant un matériau qui combine au sein de la même phase les propriétés magnétiques et catalytiques. Deuxièmement, la réaction catalytique choisie pour ce projet n'a jusqu'ici jamais été réalisée en utilisant l'induction électromagnétique comme source de chauffage. Finalement, le projet de maîtrise décrit dans ce mémoire est l'un des premiers à aborder l'induction électromagnétique appliquée à la catalyse sous l'angle de l'efficacité énergétique. En effet, bien que quelques auteurs ont avancé que l'induction est plus efficace que les méthodes de chauffage traditionnelles dans ce contexte (voir Section 2.2.4), aucun d'entre eux n'a jusqu'ici tenté de le démontrer.

1.6 Plan du document

Le présent document est divisé en quatre chapitres, en plus du chapitre d'introduction et de celui de conclusion. L'État de l'art, tout d'abord, est présenté au Chapitre 2. Les notions de base de la catalyse hétérogène et du chauffage par induction électromagnétique y sont présentées, ainsi que les caractéristiques pertinentes de la ferrite de nickel. Le Chapitre 3, ensuite, présente les éléments essentiels de la méthodologie du projet. Les montages expérimentaux, la méthode de préparation de la formulation catalytique et les méthodes de calcul utilisées pour interpréter les résultats y sont détaillés. Les premiers résultats apparaissent au Chapitre 4. Celui-ci porte plus

spécifiquement sur les expériences ayant permis de valider les principales hypothèses de travail du projet. Le Chapitre 5, finalement, traite de l'étude comparative. La méthodologie utilisée, les résultats obtenus ainsi que la discussion entourant ceux-ci y figurent tous.

2 État de l'art

2.1 Catalyse chimique

Un catalyseur est défini comme une substance qui participe activement à une réaction chimique sans être consommé par elle. Il affecte le taux de réaction en permettant aux molécules de réactifs de suivre un mécanisme réactionnel différent. Dans les cas avantageux, ce nouveau mécanisme se traduit par une énergie d'activation plus faible que celle de la réaction sans catalyseur, de sorte que le taux de réaction est augmenté.

2.1.1 Catalyse hétérogène

Dans les industries pétrolières, chimiques et pétrochimiques, la catalyse est omniprésente, en particulier la catalyse hétérogène. Dans ce type de catalyse, le catalyseur est sous forme de solide tandis que les réactifs et les produits sont liquides ou gazeux. Les étapes d'une réaction typique de catalyse hétérogène sont illustrées à la Figure 2.1. Celle-ci montre précisément une réaction d'isomérisation, dans laquelle un réactif A devient un produit B de même formule chimique mais de conformation différente.

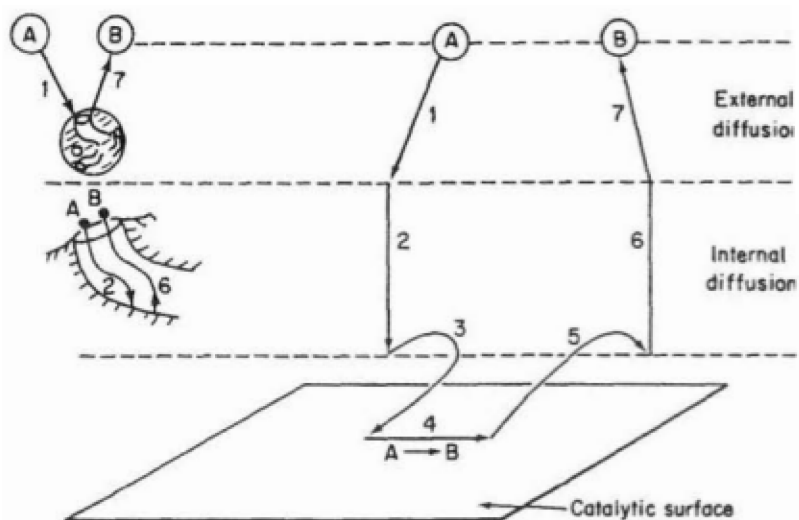


Figure 2.1. Étapes d'une réaction de catalyse hétérogène. [3] (Figure reproduite avec l'autorisation de l'auteur.)

Les étapes indiquées sur la figure vont comme suit :

- 1) Diffusion du réactif de l'écoulement principal vers la surface de la particule de support
- 2) Diffusion du réactif à travers les pores de la particule
- 3) Adsorption du réactif sur les sites catalytiques libres
- 4) Réaction de surface (isomérisation du A en B)
- 5) Désorption du produit de la surface
- 6) Diffusion du produit à travers les pores de la particule de support
- 7) Diffusion du produit de la surface de la particule de support vers l'écoulement principal

Comme les étapes énumérées ci-dessus sont séquentielles, le taux de réaction observable est toujours égal à celui de l'étape la plus lente, que l'on appelle « étape limitante ».

2.2 Induction électromagnétique

2.2.1 Introduction

L'induction électromagnétique est le nom donné au phénomène par lequel les variations du courant électrique dans un circuit engendrent un courant dans un second circuit. Sa découverte en 1831 par Michael Faraday a mené à l'invention de plusieurs appareils qui sont aujourd'hui très communs dans l'industrie, tels que les générateurs et les transformateurs électriques, ou encore les fours à induction.

Ce type de four, développés par l'industrie métallurgique, est constitué d'une chambre entourée d'une bobine dans lequel on fait circuler un courant alternatif. Ce dernier engendre un champ magnétique fluctuant capable d'induire, dans les matériaux conducteurs, de forts courants électriques appelés « courants de Foucault ». Ainsi, lorsqu'une pièce de métal est placée au centre du four et que celui-ci est activé, les électrons à la surface du métal se mettent à circuler très rapidement, entrant en collision avec les particules élémentaires de la matière et produisant ainsi de la chaleur. C'est ce qu'on appelle « l'effet Joule ».

Par rapport aux méthodes conventionnelles de chauffage par combustion ou par résistance électrique, qui transmettent l'énergie de la source à la cible par conduction à travers un matériau, par convection via un fluide porteur ou encore par radiation, le chauffage par induction peut transmettre l'énergie spécifiquement à la cible. Pour une surface d'échange de chaleur équivalente, cette dernière méthode permet donc de chauffer plus rapidement un objet que les trois précédentes. Le tableau suivant, adapté de Kirsching *et al.* [4], résume bien cet avantage:

Tableau 2.1. Comparaison de la puissance transmise par différentes méthodes de chauffage (adapté de [4])

Méthode de chauffage	Puissance transmise (W/cm ²)
Convection	0,5
Irradiation	8
Conduction	20
Flame	1000
Chauffage par induction	30 000

2.2.2 Relaxation de Néel

En catalyse hétérogène, où l'étape de réaction a uniquement lieu au niveau du complexe catalyseur-réactif, le chauffage spécifique du catalyseur aurait très probablement les mêmes avantages. Malheureusement, les catalyseurs solides actuellement utilisés par l'industrie chimique ne sont que très rarement conducteurs.

Heureusement, il est possible d'utiliser l'induction électromagnétique pour chauffer les matériaux dits ferro- et ferrimagnétiques via un phénomène différent appelé « relaxation de Néel ». En effet, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont dotés d'une aimantation spontanée, dont on désigne habituellement l'amplitude par « M_r ». Si on applique un champ magnétique extérieur d'une amplitude H suffisante, il est possible de changer momentanément cette aimantation, ou carrément de l'inverser de manière permanente. La Figure 2.2 montre la relation entre l'aimantation M et le champ extérieur H pour un matériau ferromagnétique.

Celle-ci a la forme d'une boucle d'hystérésis, c'est-à-dire que la valeur de l'aimantation ne dépend pas simplement de celle de H , mais également de l'historique de M . (Kittel & McEuen, 2007)

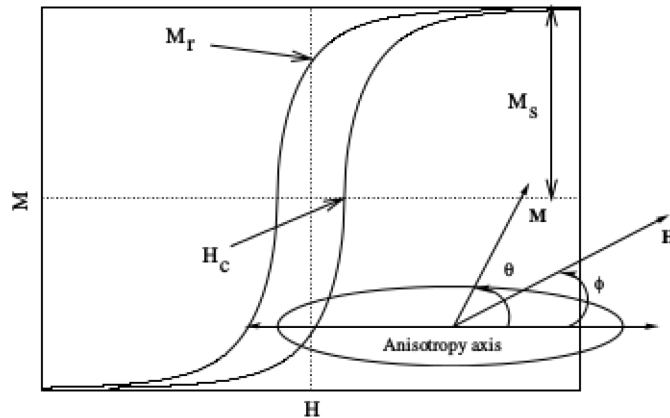


Figure 2.2. Boucle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique [5]. (Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur.)

2.2.3 Calcul de la puissance dissipée

L'aire interne de cette boucle est proportionnelle à l'énergie investie pour effectuer un cycle complet d'aimantation-désaimantation, laquelle se dissipe sous forme de chaleur dans le matériau. En effet, la puissance dissipée par unité de masse d'un matériau, appelé « Specific absorption rate » (SAR) en anglais, est obtenue en multipliant l'aire par la fréquence d'oscillation du champ magnétique externe, tel qu'illustré par l'Équation 2.1.

$$SAR = A * f \quad \text{Équation 2.1}$$

où A est l'aire de la boucle d'hystérésis (J/g)
 f est la fréquence du champ alternatif externe (Hz)

Il existe en théorie trois méthodes pour obtenir le SAR d'un matériau. La première est de procéder à des mesures calorimétrique sur un échantillon du matériau dans un montage adiabatique, comme l'expliquent Andreu et Natividad [6].

Une seconde serait de soumettre un échantillon à des mesures de magnétométrie pour obtenir la courbe d'hystérésis, pour ensuite recalculer l'aire de celle-ci en fonction de l'amplitude prévue du champ utilisé, et finalement multiplier le tout par la fréquence de ce dernier selon l'Équation 2.1.

Une troisième option consisterait à calculer l'aire en question à l'aide de l'un des trois modèles théoriques connus, puis de procéder comme précédemment en multipliant cette aire par la fréquence prévue. Ces modèles sont bien détaillés par Carrey *et al.* [7] et par Connord dans sa thèse de doctorat [8].

2.2.4 Applications à la catalyse hétérogène

Le premier article scientifique à avoir rapporté l'application de l'induction magnétique au chauffage d'une réaction chimique provient du laboratoire d'Andreas Kirschning de la Leibniz Universität d'Hanovre, en Allemagne [9]. Dans cet article, l'équipe du Pr. Kirschning détaille le développement de nanoparticules de structure *cœur-coquille* faites d'un cœur de magnétite (Fe_3O_4) et de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) recouvert d'une coquille de silice poreuse, ainsi que l'utilisation de celles-ci comme agent de chauffage dans un micro-réacteur inséré dans une bobine. Dans les essais décrits dans l'article, seules les propriétés magnétiques des particules étaient exploitées, les réactions n'étant pas catalysées.

Au travers des quelques autres articles publiés sur le sujet par ce groupe, les auteurs ont rapporté avoir réalisé des réactions catalytiques en phase liquide avec succès dans ce montage [10,11]. À chaque occasion, ils ont noté une vitesse d'échauffement comparable à celles observées dans le chauffage par micro-ondes. Il est important de noter que dans tous ces cas, le catalyseur hétérogène se trouvait soit sur une structure distincte de l'agent de chauffage, soit sous la forme de nanoparticules greffées à la surface de billes d'acier ou de particules cœur-coquilles semblables à celles décrites plus haut.

L'autre équipe de chercheurs à avoir publié le plus sur l'induction magnétique appliquée à la catalyse est le groupe du professeur Bruno Chaudret de l'Institut National des Sciences Appliquées à l'Université de Toulouse, en France. Au moment de leur première publication sur le sujet en 2015 [12], les chercheurs de ce groupe avaient déjà passé une dizaine d'années à développer des nanoparticules de fer métallique (Fe^0) ayant un taux d'absorption d'énergie (SAR) très important sous induction. Leur première contribution au domaine de la catalyse a donc été de fonctionnaliser la surface de ces nanoparticules avec du ruthénium et un alliage fer-cobalt de sorte à obtenir des particules cœur-coquilles. Ceci leur a permis d'accomplir la réaction de Fischer-Tropsch dans un récipient fermé soumis à l'induction.

Les articles suivants de l'équipe du Pr. Chaudret ont essentiellement traité de l'amélioration du système cœur-coquille [13] et de son application à diverses réactions en continu telles que l'hydrogénation du CO_2 [13,14] et l'électrolyse de l'eau [15].

2.3 Ferrite de nickel

2.3.1 Propriétés cristallines et magnétiques

La ferrite de nickel (NiFe_2O_4) est un oxyde de structure cristalline spinelle AB_2O_4 , laquelle est illustrée à la Figure 2.3. Comme tous les oxydes, c'est un isolant électrique, aussi appelé un diélectrique. De plus, comme tous les autres ferrites (MFe_2O_4), il est ferrimagnétique. Ceci signifie que, tout comme les matériaux ferromagnétiques, la ferrite de nickel possède une aimantation spontanée sous sa température de Curie. Contrairement à eux, cependant, son aimantation spontanée maximale est plus faible que celle correspondant à l'alignement parallèle de tous les moments magnétiques.

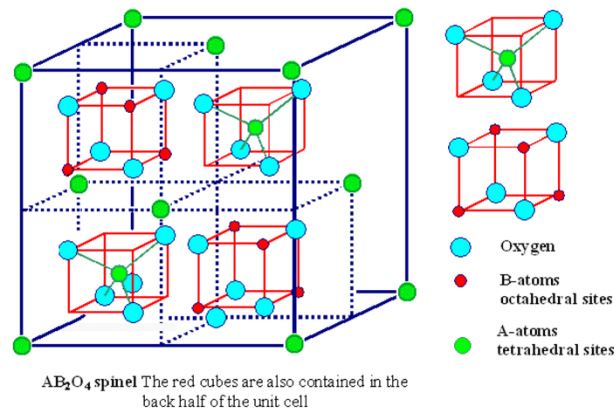


Figure 2.3. Structure cristalline spinelle [16] (Crédit : Penn State University. Image utilisée sous la licence CC BY-SA 4.0 : <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.fr>)

Dans la structure spinelle (voir Figure 2.3), les moments magnétiques des ions chargés 3+ (notés B) sont antiparallèles entre eux et s'annulent ainsi. Par conséquent, seuls les ions chargés 2+ (notés A) contribuent à l'aimantation spontanée de la ferrite de nickel. Le Tableau 2.2 donne quelques-unes des propriétés de la ferrite de nickel pertinentes à ce projet de recherche. [17]

Tableau 2.2. Quelques propriétés physiques de la ferrite de nickel

Propriétés	Valeur
Température de fusion	>1700°C
Température de Curie	587-597 °C
Diamètre critique de domaine unique (D_c)	100 nm
Diamètre critique super-paramagnétique (D_{sp})	28 nm

La température de Curie est la température au-dessus de laquelle l'énergie d'agitation thermique est suffisamment importante pour être capable de désaligner les dipôles magnétiques du matériau ferro- ou ferrimagnétique. Ce dernier devient alors *paramagnétique*.

Le diamètre de domaine unique désigne quant à lui le diamètre sous lequel une particule est si petite qu'elle ne contient qu'un seul domaine magnétique. Autrement dit, tous ses dipôles magnétiques atomiques sont alignés dans le même sens.

Le diamètre super-paramagnétique correspond à un diamètre encore plus petit en dessous duquel le matériau perd ses propriétés ferro- ou ferrimagnétique et devient là encore paramagnétique. Dans le régime paramagnétique, les dipôles magnétiques sont complètement désordonnés au sein du cristal, comme le montre la Figure 2.4. Leur réalignement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur génère donc beaucoup moins d'énergie que lorsque le cristal se trouve dans son état original.

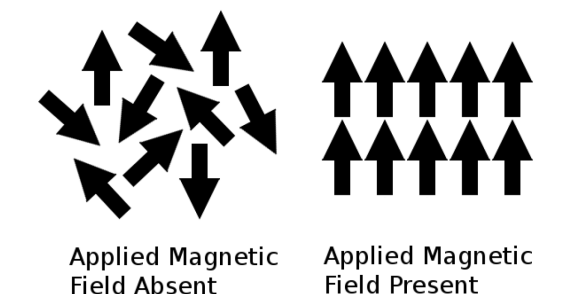


Figure 2.4. Schéma montrant les moments magnétiques d'un matériau paramagnétique en l'absence (droite) et en présence (gauche) d'un champ magnétique externe (Crédit: ACGrain, contributeur à English Wikipedia. Image utilisée sous la licence CC BY-SA 3.0 : <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)

2.3.2 Propriétés catalytiques

La structure spinelle de la ferrite de nickel lui conférerait des propriétés catalytiques via le mécanisme dit de « Mars - van Krevelen » [18], en référence aux deux auteurs qui l'ont identifié. Selon R.K. Grasselli, ce mécanisme correspond aux quatre premiers éléments de ce qu'il appelle les « principes fondamentaux de la catalyse hétérogène oxydative » [19]. Au nombre de sept, ces principes sont des caractéristiques qui permettent à un catalyseur hétérogène de participer à une réaction d'oxydation sélective. Elles sont listées ainsi:

- 1) Posséder dans sa maille des atomes d'oxygène disponibles pour la catalyse ;
- 2) Avoir des liens oxygène-métal d'intensité moyenne de sorte à promouvoir une certaine sélectivité de la réaction ;
- 3) Avoir une structure capable d'accueillir une certaine concentration de lacunes d'oxygène tout en restant stable ;
- 4) Pouvoir retrouver son état d'oxydation initial par ré-oxydation à l'oxygène diatomique ;
- 5) Posséder des sites actifs multifonctionnels de manière à pouvoir accomplir plusieurs étapes du processus réactionnel (adsorption des réactifs, réaction de surface, etc.)

- 6) Avoir des sites actifs suffisamment éloignés les uns des autres de sorte à éviter qu'une molécule de réactif puisse réagir plusieurs fois suite à son adsorption.
- 7) Si les caractéristiques citées précédemment ne peuvent être obtenues au sein de la même phase, il est possible d'obtenir un catalyseur fonctionnel en combinant intimement plusieurs phases présentant des caractéristiques complémentaires.

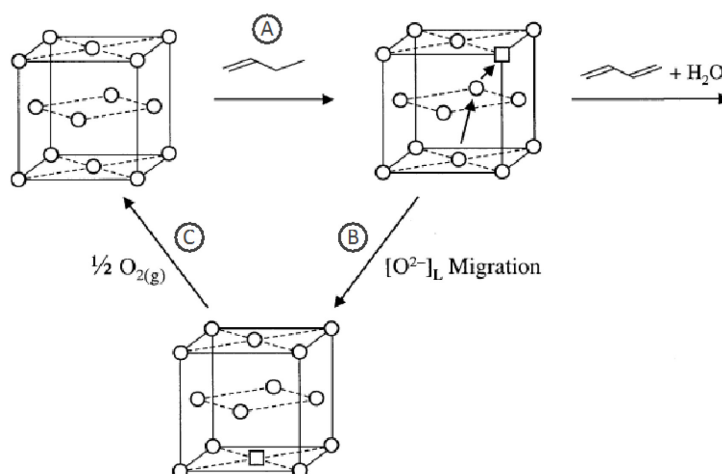


Figure 2.5. Réduction du butène par un mécanisme de Mars-van Krevelen [19] (Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur)

Le schéma illustré à la Figure 2.5 montre un exemple du mécanisme en question, découpé en plusieurs étapes. Ici, le catalyseur donne un atome d'oxygène (représenté par un cercle blanc) à une molécule de butène (A), ce qui permet à cette dernière de former un second lien double carbone-carbone en se débarrassant de deux hydrogènes sous la forme d'une molécule d'eau. La maille du spinelle est alors déficiente en oxygène, la lacune apparaissant comme un petit carré blanc. En accord avec le troisième principe énoncé par Grasselli, cette lacune est en mesure de « migrer » dans la maille (B). Elle peut ensuite être comblée par de l'oxygène gazeux (C), en accord avec le quatrième principe décrit précédemment.

À noter que Bastien propose dans sa thèse [20] d'élargir la définition de ce dernier principe afin d'inclure d'autres sources d'oxygène, comme le CO_2 , qui ne changent pas fondamentalement le mécanisme réactionnel. En adoptant la définition plus large du mécanisme proposée par Bastien, on peut recenser un grand nombre de réactions opérant selon le mécanisme Mars – van Krevelen et réalisées avec des ferrites dans la littérature. Le

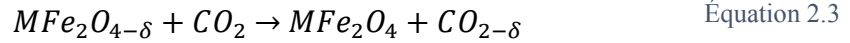
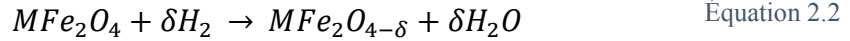
Tableau 2.3 en donne quelques exemples.

Tableau 2.3. Réactions catalytiques obéissant au mécanisme Mars - van Krevelen et utilisant la ferrite de nickel comme catalyseur.

Réaction	Équation réactionnelle	Temp. d'opération (°C)	ΔH_R (kJ/mole)	Références
Oxydation du CO	$2CO + O_2 \xrightarrow{MFe_2O_4} 2CO_2$	300	- 566,0 @ 298 K	[21,22]
Réaction du gaz à l'eau	$H_2O + CO \xrightarrow{MFe_2O_4} CO_2 + H_2$	350 – 550	- 411,6 @ 298 K	[23,24]
Réaction du gaz à l'eau inverse	$CO_2 + H_2 \xrightarrow{MFe_2O_4} H_2O + CO$	300 – 400	411,6 @ 298 K	[25,26]
Décomposition du CO ₂	$CO_2 + 2H_2 \xrightarrow{MFe_2O_4} 2H_2O + C_{(s)}$	290 – 600	- 90,1 @ 298 K	[27,28]
Méthanisation du CO ₂	$4H_2 + CO_2 \xrightarrow{MFe_2O_4} 2H_2O + CH_4$	250 – 400	-165,0 @ 298 K	[29–31]
Reformage à la vapeur du méthane	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{MFe_2O_4} CO + 3H_2$	800	Non-quantifiée car $T > T_{Curie}$	[32]
Reformage à sec du méthane	$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{MFe_2O_4} 2CO + H_2$	650 – 800	Non-quantifiée car $T > T_{Curie}$	[33,34]

Parmi les réactions listées au Tableau 2.3, la réaction de décomposition du dioxyde de carbone vers le carbone solide et celle du CO₂ vers le CO (aussi appelée *réaction du gaz à l'eau inverse*) ont beaucoup été utilisées sous leurs formes découplées pour l'étude de la mécanique réactionnelle des spinelles. Les auteurs de la littérature ne s'entendent d'ailleurs pas tous sur le mécanisme en cause.

En effet, Tamaura et Tabata [35] ont proposé un mécanisme commun pour ces deux réactions avec les ferrites, qui est donné par les équations ci-dessous. L'Équation 2.2 montre l'étape de réduction du catalyseur, tandis que l'Équation 2.3 montre l'étape de réoxydation de ce dernier.



Ce mécanisme a été repris par Nordhei *et al.*, qui affirment que la valeur de δ est de 0,58 pour la $NiFe_2O_4$ réduite sous hydrogène à 300 °C [25]. Par contre, il ne fait pas l'unanimité dans la littérature.

Shin *et al.*, notamment, contestent le mécanisme en s'appuyant sur leurs résultats qui montrent une conversion complète du $NiFe_2O_4$ en alliage Ni – Fe suite à la réduction sous H_2 à 800 °C [36]. Dans leur cas, l'étape de réoxydation au CO_2 ne permet pas la régénération de la phase spinelle initiale, l'alliage se convertissant plutôt en mélange de nickel métallique et de magnétite (Fe_3O_4).

Dans des publications plus récentes, même les groupes de Tamaura et de Nordhei montrent une décomposition totale de la ferrite de nickel à l'étape de réduction à l' H_2 à 300 °C et 500 °C respectivement. [27,37] Dans les deux cas, cependant, le passage subséquent de CO_2 sur les phases réduites a permis la régénération de la phase spinelle initiale, quoique seulement partiellement. Chez Kodama *et al.*[27], la $NiFe_2O_4$ régénérée est accompagnée de carbures, tandis que chez Nordhei *et al.*[37], elle est accompagnée de monoxyde de nickel (NiO) et de magnétite (Fe_3O_4).

Le mécanisme réactionnel de la ferrite de nickel a également fait l'objet d'une thèse de doctorat au sein même du groupe de l'auteur. [20] Dr. Samuel Bastien a en effet généré des ferrites de nickel non-stoechiométriques par plasma et a étudié leur comportement pendant les étapes découplées de la réaction du gaz à l'eau inverse par DRX *in situ*. Les résultats qu'il a obtenus montrent que, contrairement à la magnétite, la $NiFe_2O_4$ ne passe jamais par un état déficient en oxygène ($\delta > 0$) lors de la réaction. Pendant l'étape de réduction, elle se convertit plutôt en un

mélange d'alliages Ni – Fe et de monoxydes de Ni et de Fe, dépendamment de son ratio Ni / (Ni + Fe) de départ.

À l'étape de réoxydation subséquente, ces phases se reconvertissent en spinelle et le fer est incorporé plus rapidement que le nickel. Ces résultats permettent de réconcilier les observations de Nordhei *et al.* avec celles de Shin *et al.* La Figure 2.6 ci-dessous, tirée du plus récent article de Bastien, résume le mécanisme proposé par ce dernier.

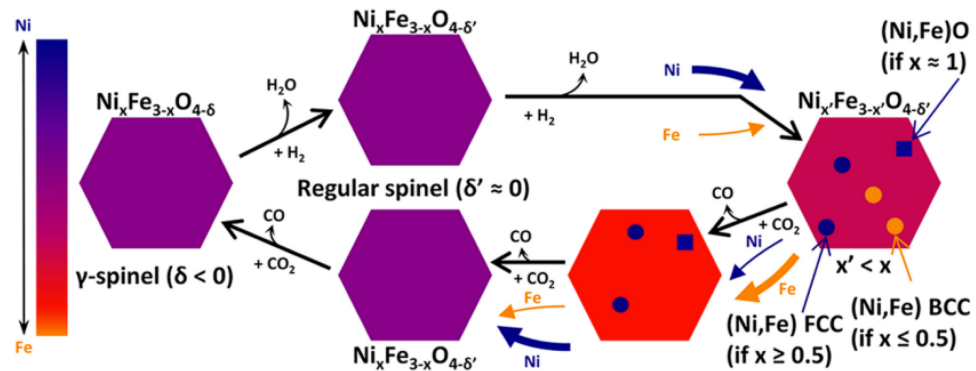


Figure 2.6. Schéma de la réduction à l' H_2 et de l'oxydation au CO_2 d'un spinelle de $Ni_xFe_{3-x}O_{4-\delta}$ @ 400 °C pour des cas où $x \leq 1$. [26] (Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur.)

3 Méthodologie générale

3.1 Description des montages réactionnels

En raison des objectifs de ce projet, au moins deux montages réactionnels distincts devaient être utilisés, soit un montage de catalyse hétérogène chauffé de manière conventionnelle et un montage de catalyse assistée par induction. Préalablement au projet, un réacteur de catalyse assistée par induction avait été conçu et assemblé par le Dr. Benoît Legras, qui avait également mis en place un système de distribution des gaz ainsi qu'un système d'acquisition des données. La Figure 3.1 montre un schéma général de cette plateforme.

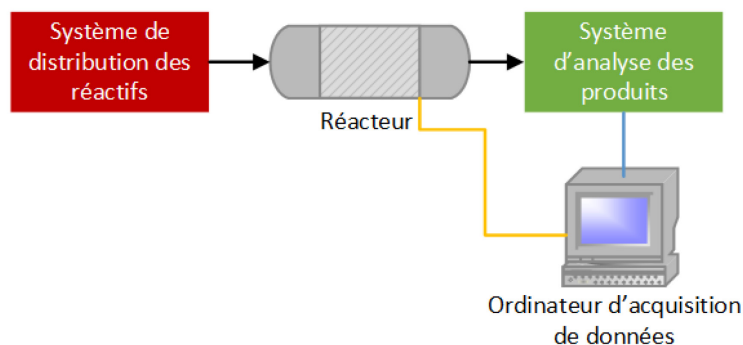


Figure 3.1. Concept général du montage de catalyse

Plusieurs améliorations ont été apportées à cette plateforme tout au long du projet de recherche. Parallèlement, un réacteur « classique » de catalyse horizontal a été conçu avec l'aide d'Henri Gauvin de façon à pouvoir être inséré au sein de la plateforme en lieu et place du réacteur conçu par Dr. Legras.

La section qui suit ne fait pas la revue exhaustive du processus de développement de la plateforme. Elle décrit plutôt les deux réacteurs, le système de distribution des réactifs ainsi que le système d'analyse des produits tels qu'ils ont été utilisés pour produire les résultats présentés dans ce mémoire.

3.1.1 Réacteur de catalyse « classique »

Le montage de catalyse dite « classique » est un réacteur horizontal formé d'un simple tube de quartz équipé de valves à bille en laiton à ses extrémités. Le tube est encastré dans un four tubulaire Lindberg/Blue M[®] 55035 de 800 W, et le catalyseur est placé dans le tube de sorte à former un lit au centre du four, avec des « bouchons » de laine de quartz à chaque extrémité. Ces bouchons ont pour fonction de contraindre les morceaux de catalyseur dans l'espace voulu. Ils empêchent le lit de se déplacer lors de la mise en place du réacteur, et permettent d'estimer plus facilement le volume du lit. La température au sein du réacteur est mesurée par deux thermocouples de type K. Le premier est placé à l'entrée des réactifs et le second à la sortie des produits. Tous deux sont reliés au système d'acquisition, qui en enregistre les mesures en temps réel.

Deux versions de ce réacteur ont été utilisées au cours du projet de recherche. La version initiale a été conçue pour accueillir du catalyseur sous forme de poudre, qu'il s'agisse de NiFe_2O_4 nanométrique pure ou encore de formulation catalyseur-support broyée. Il est basé sur un tube de quartz de 1/2'' de diamètre externe. La Figure 3.2 présente un schéma de ce réacteur.

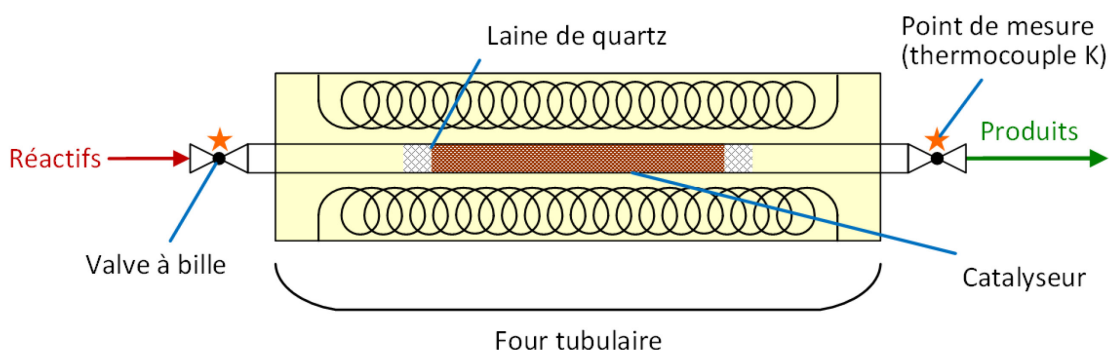


Figure 3.2. Schéma du montage réactionnel de catalyse conventionnelle, tel qu'utilisé lors des essais préliminaires

Lorsqu'il a été décidé d'utiliser la formulation catalytique sous la forme de monolithes de catalyseur supporté plutôt que sous forme de poudre, le faible diamètre interne du tube de quartz original ne convenait plus. Une mise à l'échelle du réacteur a donc été effectuée.

Le second montage expérimental permet d'accueillir des masses de catalyseur équivalente à celles utilisées dans le réacteur vertical, rendant possible la réalisation d'expériences comparables dans les deux réacteurs. De plus, l'élargissement du diamètre interne du réacteur permet l'ajout d'un troisième thermocouple K dont l'embout est placé au sein même du lit catalytique. Celui-ci permet d'obtenir une mesure plus fiable de la température que celle fournie par le four, dont le point de mesure est situé à la surface externe du tube de quartz. À des fins de comparaisons, les dimensions des deux versions du réacteur horizontal sont présentées au Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Comparaison des dimensions des deux réacteurs horizontaux utilisés

Dimensions	1^{ère} version	2^e version
Diamètre interne du tube de quartz	7,85 mm	22 mm
Longueur	515 mm	520 mm
Volume	24,9 ml	653 ml

Les premières expériences réalisées dans le nouveau réacteur horizontal ont permis de constater que l'augmentation du volume avait fait augmenter substantiellement le temps de réponse du système d'analyse des gaz. Pour régler ce problème, les bouchons de laine de quartz et les espaces vides de part et d'autre de l'échantillon ont été remplacés par des monolithes de formulation inerte (voir Section 4.3.2). Ceci a considérablement réduit le volume mort du réacteur et, par le fait même, le temps de réponse du système d'analyse des gaz.

Qui plus est, un module constitué de deux chronomètres a été ajouté au montage afin de faire le suivi de l'énergie consommée par celui-ci pendant les essais. Le premier chronomètre est indépendant et sert uniquement à chronométrer la durée de l'essai. Le second est branché sur le relai du circuit de chauffage du four et ne compte que lorsque le circuit de chauffage est actif. Finalement, les deux chronomètres sont reliés à un interrupteur qui permet de les mettre en marche simultanément.

L'ensemble permet donc d'obtenir, pour un essai, la durée totale de l'essai et la durée pendant laquelle le four a chauffé au cours de ce même essai. Ces deux informations permettent de remonter à l'énergie consommée par mole de CO produite à l'aide de la méthode de calcul présentée à la Section 3.3.2.



Figure 3.3. Photographie du montage de catalyse conventionnelle, excluant la plateforme d'injection des gaz et l'analyseur.

Ce système rudimentaire devait être activé manuellement au début et à la fin de l'étape de réoxydation des essais effectués dans le four. Un système plus avancé, comme un ampèremètre relié au système d'acquisition de données, aurait permis d'automatiser la prise de données et d'obtenir des valeurs plus précises. Cependant, l'achat d'un tel appareil ne semblait pas justifié dans la mesure où l'intervention de l'utilisateur ne prenait que quelques secondes tandis que l'étape de réoxydation en elle-même durait au minimum 29 minutes.

La Figure 3.4 illustre la configuration finale du montage de catalyse.

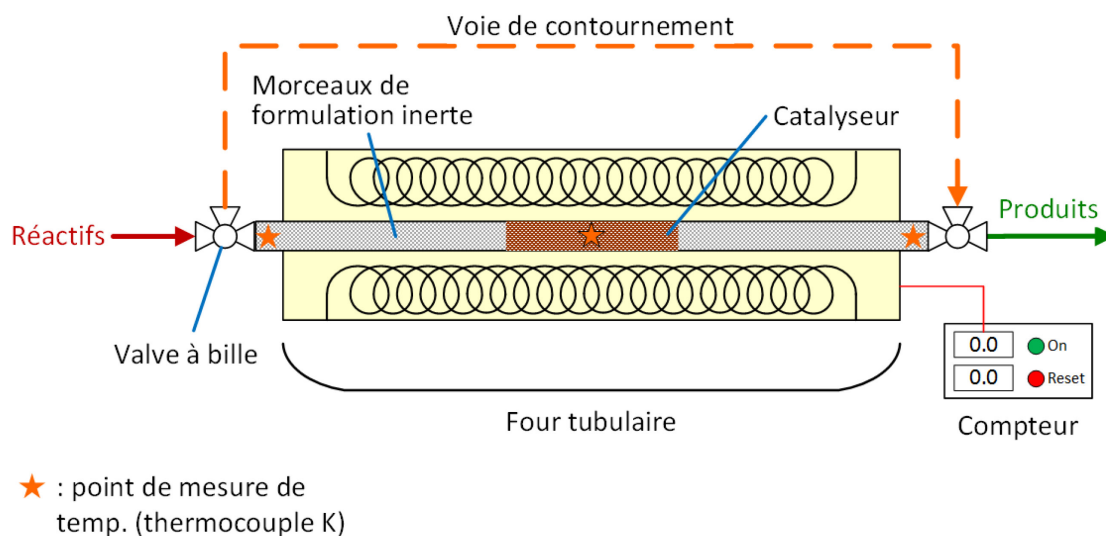


Figure 3.4. Schéma du montage réactionnel de catalyse conventionnelle, tel qu'utilisé pour l'étude comparative

3.1.2 Réacteur de catalyse assistée par induction

Le réacteur destiné aux essais de catalyse sous induction est formé de deux tubes de quartz concentriques orientés à la verticale, tel que montré par la photo de la Figure 3.5. Ces tubes sont placés de façon à ce que le tube interne excède le tube externe au bas du réacteur, mais que l'inverse se produise en haut du réacteur. Les réactifs entrent dans le réacteur par l'ouverture inférieure du tube interne. Celui-ci guide le gaz jusqu'au porte-échantillon, dans lequel le lit catalytique est déposé.

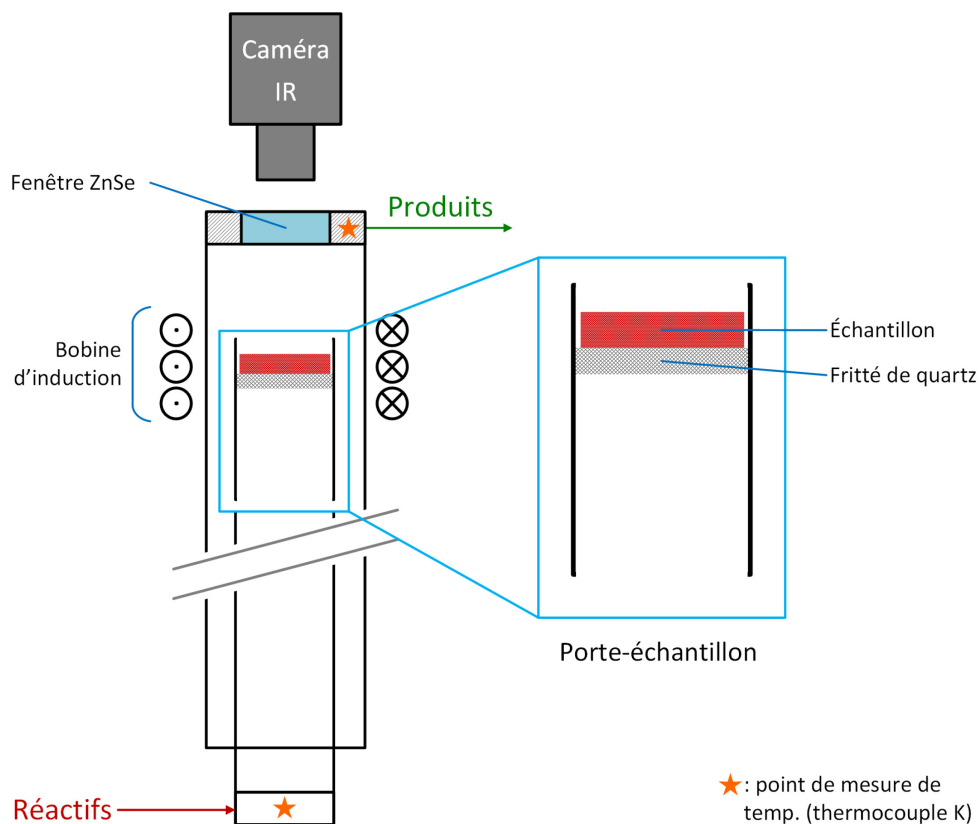


Figure 3.5. Schéma du montage de catalyse assistée par induction, tel qu'utilisé pour l'étude comparative

Le porte-échantillon est lui-aussi formé d'un tube de quartz de même diamètre et de même épaisseur que le tube interne. À l'intérieur se trouve un disque poreux de particules de quartz frittées soudé à la paroi. Celui-ci permet de soutenir l'échantillon tout en permettant le passage du gaz nécessaire à la réaction. Amovible, le porte-échantillon est simplement déposé sur le tube interne lors du chargement du réacteur, où il est maintenu en place par un manchon en Teflon®.

Au sommet du tube externe se trouve un couvercle d'aluminium muni, en son centre, d'une fenêtre de sélénure de zinc (ZnSe) de Thorlabs®. Cette fenêtre permet à la caméra infrarouge FLIR SC620 de mesurer la température de l'échantillon pendant l'opération du réacteur sans filtrer les rayons infrarouges.

Le choix d'utiliser une caméra thermique plutôt qu'un thermocouple pour mesurer la température s'explique par deux raisons. D'une part, un thermocouple branché étant un élément de circuit électrique [38], le champ magnétique oscillant généré par une bobine d'induction y créerait un courant, faussant ainsi la lecture. D'autre part, l'utilisation d'une caméra infrarouge permet d'obtenir le gradient de température sur l'axe radial de l'échantillon. Une telle mesure contient beaucoup plus d'information que la mesure de la température en un point fixe, et permet donc plus facilement de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de modélisation. En plus de la caméra thermique, le réacteur vertical est également muni de deux thermocouples K afin de mesurer les températures à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Le système de chauffage utilisé pour ce réacteur est le système *EasyHeat 3542* d'Ambrell. Celui-ci est formé d'un générateur de courant alternatif et d'une « tête » sur laquelle est montée la bobine d'induction. Dans le cas du montage décrit ici, la bobine utilisée est faite d'un tube de cuivre enroulé quatre fois pour former un ensemble de 100 mm de diamètre et de 35 mm de haut. La tête et le générateur sont refroidis à l'aide d'un refroidisseur à l'eau fonctionnant en circuit fermé. La tête du système apparaît clairement sur l'image de la Figure 3.6, qui montre la section supérieure du réacteur vertical. On y distingue également le porte-échantillon, le couvercle d'aluminium ainsi que le support de la caméra thermique, quoique celle-ci est absente.

Une caractéristique importante du système EasyHeat est que la fréquence d'oscillation du champ magnétique s'ajuste automatiquement selon la fréquence de résonance de l'objet situé au centre (la cible), pourvu bien sûr que celui-ci soit magnétique. Cette fonction est sensée assurer une transmission maximale de puissance vers la cible.

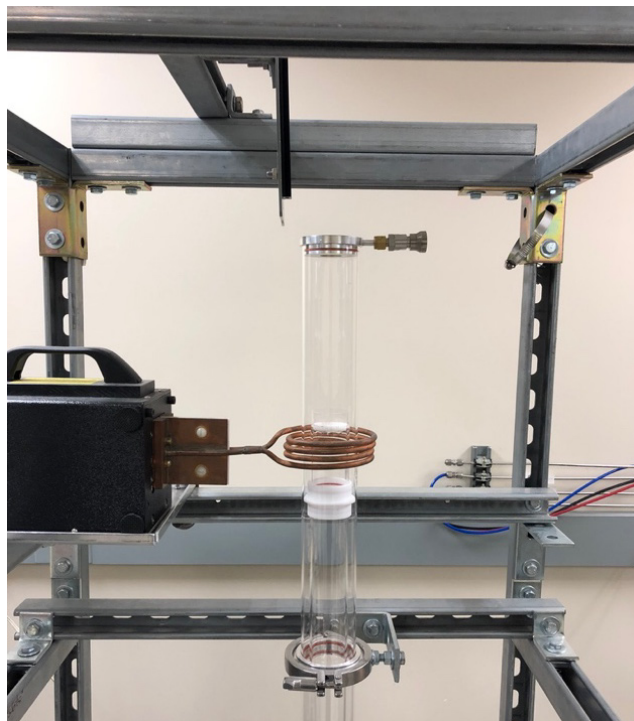


Figure 3.6. Photographie de la partie supérieure du réacteur de catalyse assistée par induction.

Dans le cas de ce montage, aucun module externe n'est nécessaire pour trouver la quantité d'énergie consommée par chaque essai. En effet, le générateur affiche lui-même la puissance qu'il consomme en temps réel sur son panneau de contrôle. En y ajoutant la durée de fonctionnement de l'appareil, on obtient alors toute l'information nécessaire pour remonter à l'énergie consommée, dont le calcul est détaillé à la Section 3.3.2.

3.1.3 Système d'analyse des gaz

Le système utilisé pour mesurer la composition du gaz de sortie des réacteurs est un spectromètre d'absorption infrarouge (NDIR) *Model 200* de California Analytical Instruments équipé pour spécifiquement analyser les bandes infrarouges associées au monoxyde de carbone et au dioxyde de carbone. La Figure 3.7 montre une photo de l'appareil en question, tandis que le Tableau 3.2 en donne les caractéristiques principales.



Figure 3.7. Photographie du spectromètre NDIR California Analytical Instruments *Model 200*

Tableau 3.2. Caractéristiques pertinentes du spectromètre d'absorption infrarouge

Caractéristiques	
Plage de débit	500 – 2000 SCCM*
Plage de concentration – CO ₂	0,00 – 20,00 %
Plage de concentration – CO	0 - 5000 ppm
Seuil de bruit des détecteurs	1% de l'intervalle de concentrations du détecteur

*SCCM : *Standard Cubic Centimeters per Minute*, ou millilitre/minute aux conditions standard de pression et de température

3.1.4 Système d'admission des gaz

3.1.4.1 Plateforme portable

Au début des travaux en laboratoire, le spectromètre NDIR se trouvait dans un laboratoire différent de celui du système automatisé de contrôle des gaz et ne pouvait être déplacé. La plateforme automatisée de contrôle des gaz étant trop volumineuse pour être déplacée, il a été décidé de déplacer le montage réactionnel horizontal et d'alimenter celui-ci en réactifs à l'aide d'une plateforme portable de contrôle des gaz.

Comme certains des réactifs n'étaient pas disponibles sur place, la plateforme portative était alimentée par deux bouteilles de gaz portatives de 2,5 l : une première pour l'étape de prétraitement et une seconde pour l'étape de réduction du CO₂. Préalablement à chaque essai de catalyse, ces bouteilles étaient donc remplies des mélanges de gaz correspondant à l'aide d'un montage dédié à cette fin. Le volume des bouteilles ainsi que la pression maximale tolérée par le montage de mélange de gaz (5000 mbar) ont limité les débits de réactifs pouvant être utilisés lors des essais.

3.1.4.2 Plateforme à grands débits

En raison de l'importance du débit minimal exigé par le spectromètre NDIR pour fonctionner correctement (500 SCCM), la plateforme portative ne permettait pas de réaliser des essais dans lesquels les concentrations de CO₂ et de CO seraient mesurées quantitativement. Celle-ci a donc été remplacée par trois débitmètres à section variable (appelés *rotamètres* dans le reste du texte) Brooks R-2-15, qui ont été installés sur le montage et connectés à des bouteilles fixes contenant les différents gaz. Ce nouveau montage permet des débits de gaz de l'ordre du litre/minute, de sorte que la totalité de l'étude comparative a été réalisée avec cette installation.

3.2 Formulation catalytique

Tel que mentionné précédemment, le catalyseur choisi pour ce projet de recherche est la ferrite de nickel stœchiométrique générée par plasma selon les conditions développées par Dr. Samuel Bastien [39]. Avec un diamètre moyen de particules de 33 nm, cette poudre pose plusieurs problèmes qui empêchent de l'utiliser telle quelle dans un réacteur de catalyse en continu.

D'une part, elle a la capacité de s'infiltrer dans les moindres interstices, ce qui a posé problème lors d'un essai préliminaire de chauffage effectué dans le réacteur vertical. Lors du chargement du porte-échantillon, une partie de la ferrite avait en effet réussi à passer au travers du fritté de quartz poreux qui supporte l'échantillon, de sorte que le réacteur en entier avait été contaminé. D'autre part, les particules sont soulevées par le moindre mouvement de l'air ambiant.

Ceci empêcherait donc encore une fois de les utiliser dans le réacteur vertical, où elles risqueraient d’être entraînées vers la sortie du réacteur par le moindre débit de gaz.

Pour pallier à ces problèmes, il a été décidé d’utiliser le catalyseur en le supportant sur une matrice poreuse. Pour générer les formulations utilisées aux différents stades du projet, deux méthodologies ont été employées successivement : une première permettant d’obtenir la formulation sous la forme d’une poudre grossière, et une seconde permettant d’obtenir celle-ci sous forme de monolithes cylindriques. Les sections qui suivent détaillent ces méthodologies.

3.2.1 Méthodologie utilisée pour la cuvée A

3.2.1.1 Contenu de la formulation

La première version de la formulation était composée de NiFe_2O_4 nanométrique générée par plasma et d’un mélange inspiré par les travaux de Stephen Gross [40] et destiné à former une matrice pour supporter le catalyseur. Ce mélange est composé de trois phase chimiquement inertes, à savoir la terre de diatomées (Celite® 545, Fisher), la bentonite (Sigma-Aldrich), et la silice fumée (Sigma-Aldrich), ainsi que d’un composé combustible, soit la cellulose micro-cristalline (Sigma-Aldrich).

Les proportions de ces composés ont varié d’une cuvée de formulation à l’autre. Ceci étant dit, elles ont toujours respecté les gammes de compositions données par Gross dans son brevet, lesquelles sont illustrées au Tableau 1.

Tableau 3.3. Proportions des composants de la matrice tel que détaillés par Gross

	Terre de diatomées	Bentonite	Silice fumée	Cellulose μ-cristalline
Proportion massique max.	52%	29%	29%	24%
Proportion massique min.	32%	15%	15%	11%

Dans le mélange, chaque composant a un rôle bien spécifique. La terre de diatomées, en premier lieu, sert essentiellement à donner de la porosité à la formulation. Elle est formée de fossiles d'algues unicellulaires (les diatomées), dont les squelettes, appelés « frustules », sont composés de silice. La Figure 3.8 montre des frustules de diatomées captées par microscopie électronique à balayage.

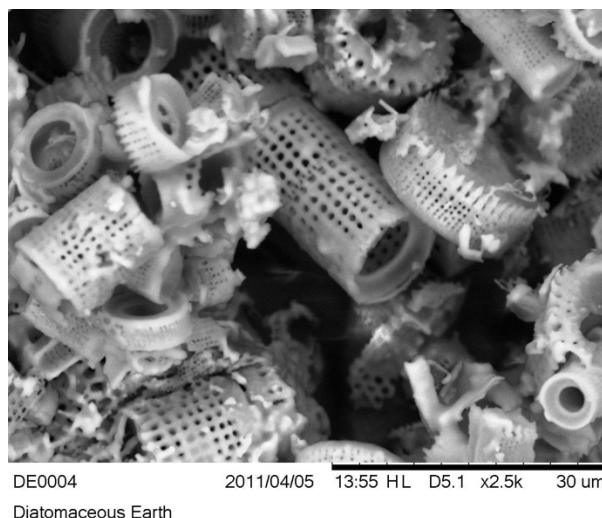


Figure 3.8. Image de terre de diatomée prise par microscopie électronique à balayage (Borel, 2019)

La bentonite, en second lieu, est une argile de silicates d'aluminium et de magnésium. Dans la formulation proposée par Gross, elle sert de liant à la terre de diatomées et aux autres composants structuraux. La silice fumée, en troisième lieu, a plusieurs fonctions. Tel qu'indiqué par Gross, elle permet d'augmenter la surface spécifique disponible de l'échantillon et de diluer les impuretés présentes dans les composants moins purs de la formulation, soit la bentonite et la terre de diatomées.

La cellulose micro-cristalline, en dernier lieu, sert elle-aussi à créer de la porosité. Dans son brevet, Gross préconisait l'utilisation de fibres de cellulose pour créer des pores par un processus de calcination. Le document en question étant très peu précis quant à la dimension des fibres à utiliser, il a été décidé d'utiliser de la cellulose microcristalline en raison de sa grande disponibilité au laboratoire de recherche.

3.2.1.2 Méthode de préparation

La Figure 3.9 ci-dessous illustre la méthode de préparation utilisée pour les cuvées de formulation 5.1 à 5.5. Le code alphabétique associé à chaque étape apparaît dans les paragraphes qui suivent.

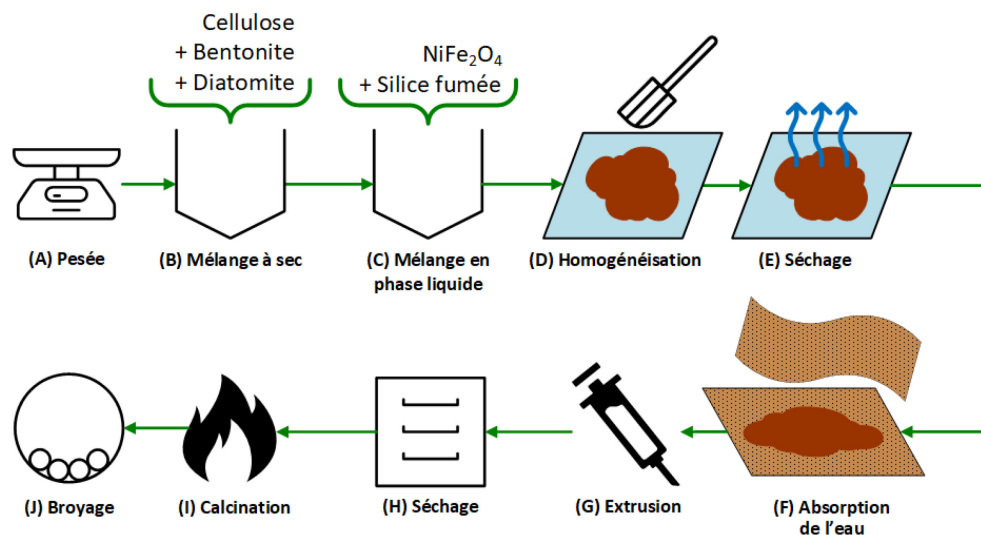


Figure 3.9. Méthodologie de préparation de la formulation catalytique sous forme de poudre

La terre de diatomée, la bentonite et la cellulose micro-cristalline étaient d'abord pesés (A) puis mélangés ensemble dans un bol jusqu'à obtention d'un mélange d'apparence homogène (B). Le catalyseur et la silice fumée, qui nécessitent plusieurs précautions en raison de leur très faible granulométrie, étaient tous deux pesés dans une enceinte pourvue d'un filtre HEPA. Ils étaient ensuite mis en suspension dans l'eau avant d'être transportés hors de l'enceinte et ajoutés aux ingrédients secs dans un bol.

Le tout était mélangé à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'une « boue » homogène (C), laquelle était ensuite versée sur une plaque de verre dépolie. Une fois le liquide étalé sur la plaque, les quelques grumeaux qui subsistaient devenaient apparents. L'expérimentateur pouvait alors les incorporer au reste du mélange en les écrasant contre le verre à l'aide de la spatule (D). Cette étape terminée, la plaque était laissée sous une hotte pendant 30 à 60 minutes afin de permettre à une partie de l'eau de s'évaporer et au mélange d'épaissir (E).

Une fois que le mélange avait atteint la consistance d'une ganache, le contenu de la plaque était versé sur une feuille de papier buvard. Une seconde feuille de papier buvard était alors apposée doucement sur la première, et le tout était laissé au repos pendant environ 15 minutes (F). Après cette période, le papier buvard avait généralement absorbé la vaste majorité de l'eau du mélange, de sorte que celui-ci avait désormais la consistance d'une pâte. Celle-ci était alors roulée pour former un cylindre et insérée dans une seringue de 30 ml modifiée ayant un diamètre de sortie de 4 mm, laquelle est illustrée à la Figure 3.10 ci-dessous.

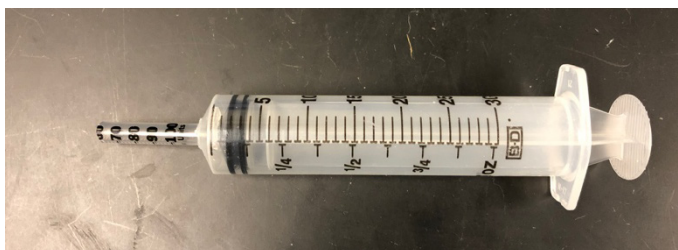


Figure 3.10. Photo de la seringue modifiée

Cette seringue permettait d'extruder la pâte en longs morceaux cylindriques (G), surnommés « spaghettis », qui étaient ensuite mis au four à 105 °C pour la nuit (H). Une fois secs, les « spaghettis » étaient mis dans une fournaise électrique et calcinés pendant une heure (I). La cuvée A a été calcinée à 800 °C. Cette étape permettait à la fois de cuire la matrice et d'éliminer la cellulose de la formulation. La Figure 3.11 ci-dessous donne la composition, après calcination, de l'échantillon A.

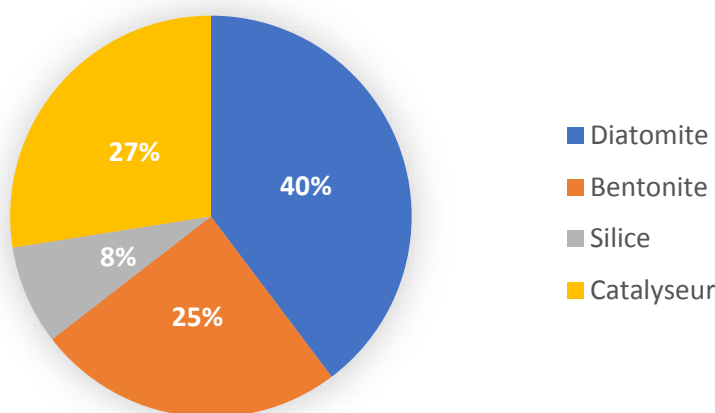


Figure 3.11. Proportions massiques des composants de la cuvée de formulation catalytique A, après calcination.

Étant donné que le réacteur utilisé à ce moment-là dans le cadre des essais de catalyse (voir Section 3.1.1) était de trop faible diamètre pour utiliser la formulation directement sous la forme de « spaghettis », ceux-ci étaient finalement réduits en poudre en les passant deux minutes dans un broyeur à billes Retsch *MM2000* à 50 % de la puissance maximale (j).

3.2.2 Méthodologie utilisée pour les cuvées B et 0

La méthodologie précédemment décrite a atteint ses limites lorsqu'ont commencé les essais de catalyse dans le réacteur vertical. Dans ce réacteur, l'échantillon est simplement déposé dans le porte-échantillon et n'est donc pas contraint dans la direction axiale comme il l'est dans le réacteur horizontal. Ceci fait en sorte qu'à des débits supérieurs à 400 ml/min de gaz, les échantillons de formulation broyée se désagrégeaient et commençaient à être emportés par le gaz. Ceci posait problème, puisque le débit minimal recommandé pour le spectromètre NDIR est de 500 ml/min.

Il a donc été décidé de modifier la méthodologie de préparation afin d'obtenir des échantillons de formulation catalytique ayant la forme des monolithes poreux plutôt que celle d'une poudre grossière. La plupart des changements ont été suggérés par Dr. Ignacio-Jorge de Castellanos-Beltran, qui s'est lui-même inspiré de la méthodologie développée par Jennifer Gil-Coba [41]. La méthodologie détaillée ci-dessous a été utilisée pour préparer plusieurs cuvées, dont les cuvées 0 et B. La première a été utilisée dans le cadre d'un essai détaillé à la Section 0, tandis que la seconde a été utilisée lors des essais de l'étude comparative détaillée au Chapitre 5.

3.2.2.1 Changements au niveau de la composition

Le principal obstacle qui empêchait d'obtenir des monolithes de taille régulière à l'aide de la méthodologie utilisée jusqu'alors était le fait que la pâte obtenue était trop cassante et réagissait donc très mal à l'extrusion. La solution à ce problème a consisté à ajouter à la recette un agent plastifiant, l'hydroxy-méthyl-cellulose (HEC). Très hydrophile, le HEC absorbe l'eau et la retient dans la pâte pendant le mélange, ce qui rend cette dernière plus fluide et donc plus facile à extruder, tel que l'explique Freiding [42].

Dans les travaux de Freiding et de Gil-Coba, l'hydroxy-méthyl-cellulose est utilisée sous la forme d'une solution aqueuse de 8,5 % m/m et sa proportion est fonction de la masse totale de solides. Dans le cadre des travaux décrits ici, la même approche a été adoptée et un ratio massique *HEC : solides totaux* de 6,4% a été utilisé. Celui-ci a été calculé en multipliant le ratio H_2O : *solides* recommandé par Stephen Gross (60% m/m) par la teneur en HEC de la solution utilisée par Freiding.

Tout comme Gross dans son brevet, de Castellanos-Beltran utilisait de la silice purifiée dans la préparation de sa formulation catalytique. Dans son cas, cependant, il utilisait une suspension commerciale de silice colloïdale, le LUDOX® HS-40 de Sigma-Aldrich, plutôt que de la silice fumée. Contrairement à cette dernière, qui nécessite des installations particulières pour être manipulée, le LUDOX® ne nécessite aucune mesure de sécurité additionnelle à celles d'un laboratoire de chimie standard. Il a donc été décidé d'utiliser cette suspension afin de réduire la complexité du protocole. La Figure 3.12 ci-dessous montre les proportions des différents composants dans la cuvée B, qui a été préparée expressément pour les essais de l'étude comparative.

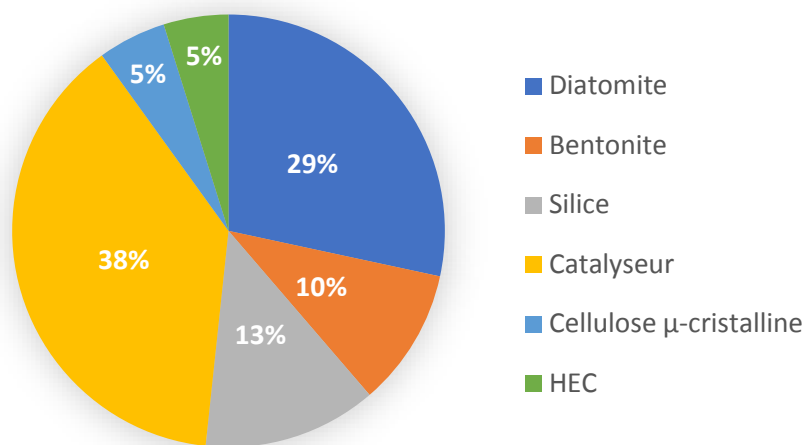


Figure 3.12: Composition massique de la formulation B, avant l'étape de calcination

3.2.2.2 Changements au niveau de la méthodologie de préparation

Tout comme la composition de la formulation, la méthode de préparation en elle-même a fait l'objet de changements, principalement dans le but de réduire le temps nécessaire à l'exécution du protocole. La Figure 3.13 illustre schématiquement la nouvelle méthodologie, qui est décrite plus bas.

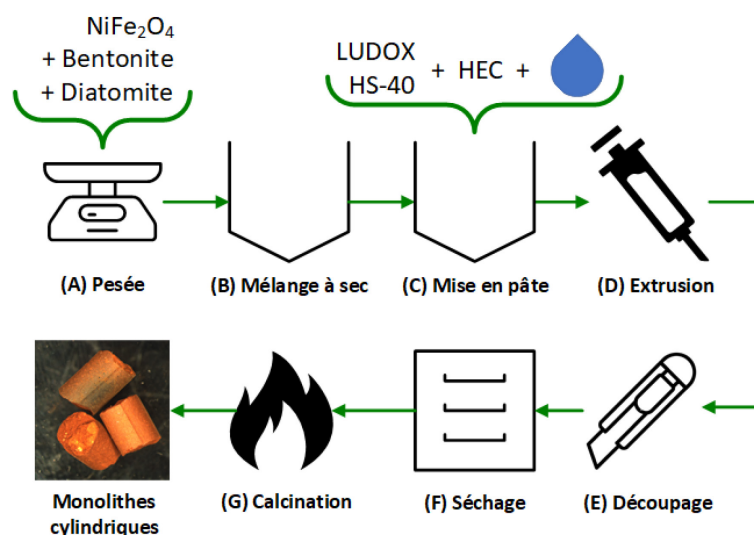


Figure 3.13. Méthodologie de préparation de la formulation catalytique sous forme de monolithes

L'étape de pesée des constituants (A) est restée identique. À l'étape de mélange initiale (B), cependant, deux changements ont été effectués. Premièrement, le remplacement de la silice fumée par le LUDOX® HS-40 a eu pour effet d'éliminer l'étape de mise en suspension de la silice fumée. Deuxièmement, il a été décidé d'ajouter le catalyseur sous la forme d'une poudre aux autres composés secs plutôt que l'ajouter sous forme de suspension. Pour ce faire, un aimant est fixé sous le bol de mélange afin de garder la NiFe_2O_4 à l'intérieur pendant son ajout à la bentonite et à la terre de diatomées.

L'étape de mélange mécanique des constituants (voir étapes C et D à la Figure 3.9) a de son côté été remplacée par une étape appelée « mise en pâte » (C). Celle-ci consiste à incorporer, par pétrissage manuel, le LUDOX aux trois ingrédients secs cités précédemment jusqu'à la formation d'une pâte homogène.

Si nécessaire, de l'eau est ajoutée par petite dose en utilisant une seringue. Une fois l'homogénéité atteinte, le HEC est ajouté sous forme de poudre et incorporée à la pâte. Si nécessaire, de l'eau est à nouveau ajoutée pour obtenir une pâte suffisamment malléable pour s'étirer sans se fendre. Lorsqu'elle a atteint cette consistance, la pâte est extrudée (D) en employant la seringue décrite précédemment ainsi qu'un fer-angle d'acier (voir Figure 3.14) servant de guide d'extrusion.

Ce dernier permet d'obtenir des « spaghettis » très droits, ce qui facilite l'étape de coupe (E). Cette dernière consiste à diviser les longs « spaghettis » en morceaux de 5 mm de long à l'aide d'un scalpel rétractable. Les morceaux ainsi obtenus sont ensuite mis à sécher (F) pour une nuit à 105°C.



Figure 3.14. Photo du guide d'extrusion utilisé pour préparer les cuvées B et 0.

Suite à l'étape de séchage, les morceaux sont triés selon leur dimensions et ceux jugés conformes sont finalement calcinés (h) à 650°C pendant trois heures. L'étape de cuisson a elle-aussi fait l'objet d'une amélioration inspirée par les travaux de de Castellanos-Beltran et de Gil-Coba. Un débit d'air équivalent à 160 *SCCM / g de formulation* est en effet injecté dans le tube tout au long de la cuisson, ce qui permet d'assurer une meilleure combustion des phases organiques. C'est par ailleurs avec cette étape que prend fin la nouvelle méthodologie. À titre d'exemple, la Figure 3.15 montre la composition de la formulation B après l'étape de calcination.

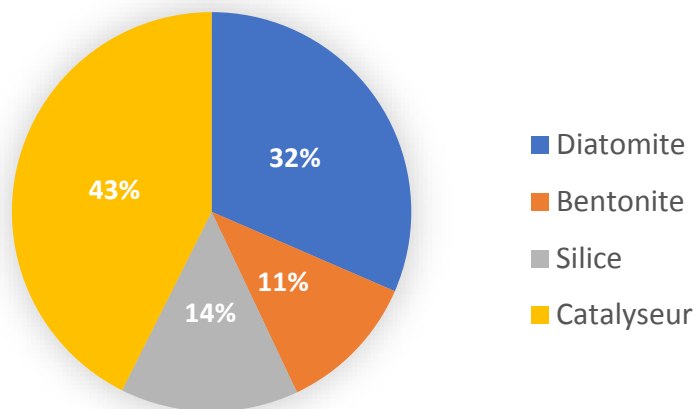


Figure 3.15: Composition massique de la formulation B, après calcination

3.3 Méthodes de calcul

Tel que mentionné précédemment, l'objectif de l'étude comparative était de comparer les deux montages réactionnels sur la base de la quantité d'énergie consommée pour convertir une mole de CO_2 en CO . Le nombre de moles de CO généré par chaque essai de catalyse devait donc être calculé, ainsi que la quantité d'énergie consommée par chaque montage durant l'étape de réoxydation du catalyseur. La section ci-dessous décrit les méthodes de calculs utilisés pour ce faire.

3.3.1 Calcul du nombre de moles de CO générées

Les résultats donnés par le spectromètre NDIR ont la forme de graphiques où les concentrations de CO_2 et de CO apparaissent en ordonnées et le temps est en abscisse (voir Section 4.2.2). Pour obtenir la quantité totale de CO produite par un essai, l'aire sous la courbe correspondante doit d'abord être obtenue. Dans le cas présent, ceci a été fait à l'aide de la technique d'intégration numérique Simpson 1/3. La valeur ainsi obtenue a la forme donnée par l'Équation 3.1.

$$A = C_{\text{CO}} t \quad \text{Équation 3.1}$$

où C_{CO} est la concentration de monoxyde de carbone dans le gaz de sortie (en ppm);
 t est le temps (en min);
 A est l'aire sous la courbe de CO (en ppm*min.).

Comme il s'agit d'un réacteur en continu, la concentration volumétrique peut être ramenée sous la forme d'un ratio de débits volumétriques, de sorte que l'Équation 3.1 devient :

$$A = \frac{\dot{V}_{CO}}{\dot{V}_t} t = \frac{V_{CO}}{\dot{V}_t} \quad \text{Équation 3.2}$$

où \dot{V}_{CO} est le débit volumétrique de monoxyde de carbone à la sortie du réacteur;
 \dot{V}_t est le débit volumétrique total à la sortie du réacteur;
 V_{CO} est le volume total de CO étant sorti du réacteur pendant la durée de la phase de réoxydation du catalyseur.

Comme le débit volumétrique total est connu, on peut reconfigurer l'Équation 3.2 de sorte à obtenir le volume de CO produit en fonction de ce débit et de l'aire obtenue précédemment. On obtient alors l'Équation 3.3 ci-dessous.

$$V_{CO} = A \dot{V}_t \quad \text{Équation 3.3}$$

Finalement, pour obtenir le nombre de moles, il suffit de convertir le volume de CO en moles à l'aide de la *Loi des gaz parfaits*, tel que montré à l'Équation 3.4. La pression dans le spectromètre a été considérée comme étant normale (101,3 kPa), tandis que la température utilisée est la moyenne temporelle de la température donnée par le thermocouple situé à la sortie des gaz sur chaque réacteur.

$$n_{CO} = \frac{PV_{CO}}{RT_{moy}} = \frac{PA \dot{V}_t}{RT_{moy}} \quad \text{Équation 3.4}$$

où R est la constante des gaz parfaits;
 P est la pression à l'intérieur du spectromètre NDIR;
 T_{moy} est la moyenne temporelle de la température prise à la sortie des gaz du réacteur;
 n_{CO} est le nombre de moles de monoxyde de carbone sortant du réacteur pendant la durée de la phase de réoxydation du catalyseur.

3.3.2 Calcul de la quantité d'énergie injectée dans le système

Pour le montage de catalyse assistée par induction, le calcul de la quantité d'énergie dépensée est simple. En effet, lors de l'étape de réoxydation du catalyseur, la puissance affichée par le générateur était notée une seule fois, puisqu'elle ne variait pas plus d'un Watt pendant la totalité de l'étape. L'énergie totale fournie au système est donc obtenue par l'Équation 3.5 ci-dessous :

$$\text{Énergie dépensée} = P_{\text{moyenne}} t_{\text{total}} \quad \text{Équation 3.5}$$

où P_{moyenne} est la puissance moyenne pendant l'étape de réoxydation
 t_{total} est la durée totale de l'étape de réoxydation

Dans le cas du montage de catalyse « classique », le calcul fait appel aux valeurs de temps enregistrée par le compteur ainsi qu'à la puissance nominale du four (800 W) pour calculer la puissance moyenne à l'aide de l'Équation 3.6. Une fois la puissance moyenne calculée, il suffit de l'insérer dans l'Équation 3.5 pour obtenir l'énergie dépensée.

$$P_{\text{moyenne}} = \frac{t_{\text{chauffage}}}{t_{\text{total}}} P_{\text{nominale}} \quad \text{Équation 3.6}$$

où P_{moyenne} est la puissance moyenne
 $t_{\text{chauffage}}$ est la durée totale pendant laquelle le circuit de chauffage du four était alimenté
 P_{nominale} est la puissance nominale du four

4 Essais préliminaires

Avant de pouvoir effectuer l'étude comparative en tant que telle, il était nécessaire de valider quelques hypothèses essentielles. Tout d'abord, il fallait valider que le catalyseur choisi était capable d'atteindre la température d'activation de la réaction de gaz à l'eau inverse telle que rapportée par la littérature, et ce lorsque stimulé par le montage d'induction disponible au laboratoire. Ensuite, il fallait vérifier qu'une fois incorporée à la formulation catalyseur-matrice, la NiFe_2O_4 était capable de catalyser la réaction en question. Finalement, il fallait également valider qu'à l'intérieur de cette formulation, la ferrite était le seul constituant à intervenir dans la réaction.

4.1 Validation du chauffage du catalyseur par induction magnétique

4.1.1 Matériel et méthode

Sous une hotte, un creuset d'alumine de 16 ml a été rempli aux trois quarts de son volume avec de la ferrite de nickel générée par plasma. La surface du lit de poudre a été aplanie à l'aide d'un cylindre d'aluminium afin d'obtenir une surface plus facile à observer à la caméra. Le creuset a ensuite été placé au centre de la bobine d'induction de 100 mm de diamètre. Finalement, la caméra thermique a été placée directement au-dessus du creuset de façon à pouvoir capter des images de la surface. Une distance de 300 mm séparait la surface de l'échantillon de l'objectif de la caméra.

Une fois le montage terminé, le générateur d'induction a été ajusté à sa consigne la plus élevée, soit 600,6 A. L'appareil a été démarré et la surface de l'échantillon a été observée via la caméra pendant quatre minutes. La température moyenne de la surface, telle qu'affichée par la caméra, a cessé de varier environ une minute après le démarrage du générateur. À ce moment-là, une image a été enregistrée sur la caméra thermique.

4.1.2 Résultats et discussion

Pendant le chauffage, le générateur d'induction Ambrell a affiché une puissance développée de 1368 W, laquelle est restée stable tout au long de l'essai. La Figure 4.1 montre l'image prise par la caméra thermique. Cette dernière a été traitée à l'aide du logiciel *ThermaCAM Researcher™* de FLIR afin de la rendre plus facile à interpréter et à en extraire quelques données.

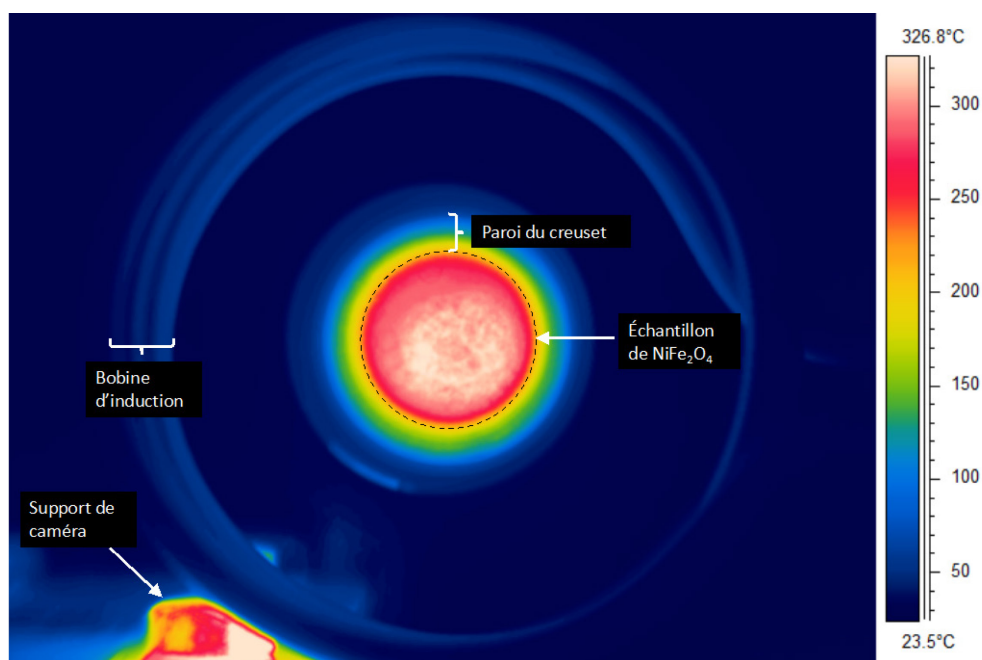


Figure 4.1. Image thermographique de l'échantillon de NiFe_2O_4 nanostructurée après ~ 1 min. de chauffage inductif à 600,6 A.

Au centre de l'image, à l'intérieur du cercle pointillé, se trouve l'échantillon de NiFe_2O_4 . Celui-ci est entouré par la paroi du creuset, qui est difficile à distinguer en raison de sa coloration qui passe de l'orange à proximité de l'échantillon jusqu'au bleu pâle à la bouche du creuset. Autour de cette paroi, on distingue un objet légèrement flou qui apparaît plus pâle que le bleu du fond. Il s'agit d'un bécet de 250 ml renversé, qui a été utilisé comme support pour le creuset. On distingue également les contours de la bobine d'induction, qui apparaît nettement en périphérie du creuset.

Finalement, un objet à haute température apparaît très clairement en bas à gauche de l'image. Il s'agit d'un montant en acier, qui servait de support à la caméra pour la maintenir au-dessus de l'échantillon tout au long du test. Comme l'acier est un métal conducteur et que la pièce se trouvait à une faible distance de la bobine, sa température s'est mise à augmenter par effet Joule jusqu'à atteindre plus de 300°C localement.

L'échelle de température à droite permet d'interpréter plus précisément la coloration de l'échantillon. À l'interface entre la ferrite et la paroi du creuset, qui apparaît en rouge foncé, la ferrite se trouve aux alentours de 250°C. La majorité de la surface, par contre, est occupée par une zone rose-blanche aux contours diffus. Cette zone, qui tire son apparence diffuse du relief qu'elle présente, se trouverait entre 310,0°C et 326,8°C, toujours selon l'échelle en question. En analysant l'image avec les outils de mesure de températures intégrés à *ThermaCAM Researcher*, on obtient des résultats très semblables, soit une température moyenne à la surface de l'échantillon de 295 °C et une température en son centre de 338 °C.

Quelle que soit la méthode d'analyse utilisée, les valeurs de température constatées sont supérieures à la température d'activation de la réaction de gaz à l'eau inverse selon les sources citées au Chapitre 2 (~225 °C). Il devrait donc être possible de réaliser la réaction avec la ferrite de nickel produite par plasma et le montage disponible au laboratoire.

4.2 Validation de l'activité catalytique de la formulation

Maintenant qu'il était su que le système d'induction électromagnétique était suffisamment puissant pour amener la ferrite de nickel au-delà de la température d'activation de la réaction du gaz à l'eau inverse, il fallait encore prouver que la formulation préparée était en mesure de catalyser cette réaction. Un essai a donc été conçu à l'aide du montage de catalyse horizontal, ce qui en était alors à sa première itération (voir Section 3.1.1). Le réacteur de 7,85 mm de diamètre a donc été chargé avec 1,12 g de formulation broyée provenant de la cuvée A, dont la composition est donnée à la Figure 3.11.

4.2.1 Méthodologie

Pour réaliser l'étape de réduction du catalyseur, une bouteille de gaz DOT-4B300 de 2,5 l a été remplie avec un mélange de 5 % d'hydrogène dans de l'argon, et ce jusqu'à ce que la pression à l'intérieur atteigne 4,9 bar. Cette bouteille a été branchée au système portatif de régulation des gaz.

Pour l'étape de réduction du catalyseur, le four tubulaire a été réglé à une consigne de 300 °C. Une fois cette dernière atteinte, la réaction a été lancée en ouvrant le rotamètre du système d'admission des gaz à son débit maximal, ce qui correspond approximativement à 43 ml/min. La réduction a été effectuée pendant un total de 60 minutes, après quoi le rotamètre a été coupé et les valves de chaque côté du réacteur fermées pour protéger l'échantillon de l'air ambiant.

Pour l'étape de réoxydation, la température du four a été maintenue. La sortie du réacteur a été connectée au spectromètre NDIR, tandis que la bouteille de gaz de réduction a été remplacée par une seconde bouteille de 2,5 l contenant un mélange de 10 % de CO₂ dans de l'argon à 4,9 bar. Une fois toutes les connexions effectuées, l'acquisition de données du spectromètre a été lancée sur l'ordinateur. Une minute plus tard, la réaction en tant que telle a été démarrée par l'ouverture des valves de chaque côté du réacteur ainsi que du rotamètre du système d'admission des gaz. Comme à l'étape précédente, ce dernier a été ajusté à 43 ml/min. L'étape de réoxydation a duré un peu plus de 33 minutes, après quoi l'admission des gaz a été coupée et le réacteur laissé à refroidir jusqu'au lendemain.

4.2.2 Résultats et discussion

La Figure 4.2 ci-dessous montre l'évolution des concentrations de CO₂ et de CO au courant de l'étape de réoxydation du catalyseur, depuis le début de l'injection du mélange CO₂ - Ar jusqu'à l'arrêt de l'acquisition de données.

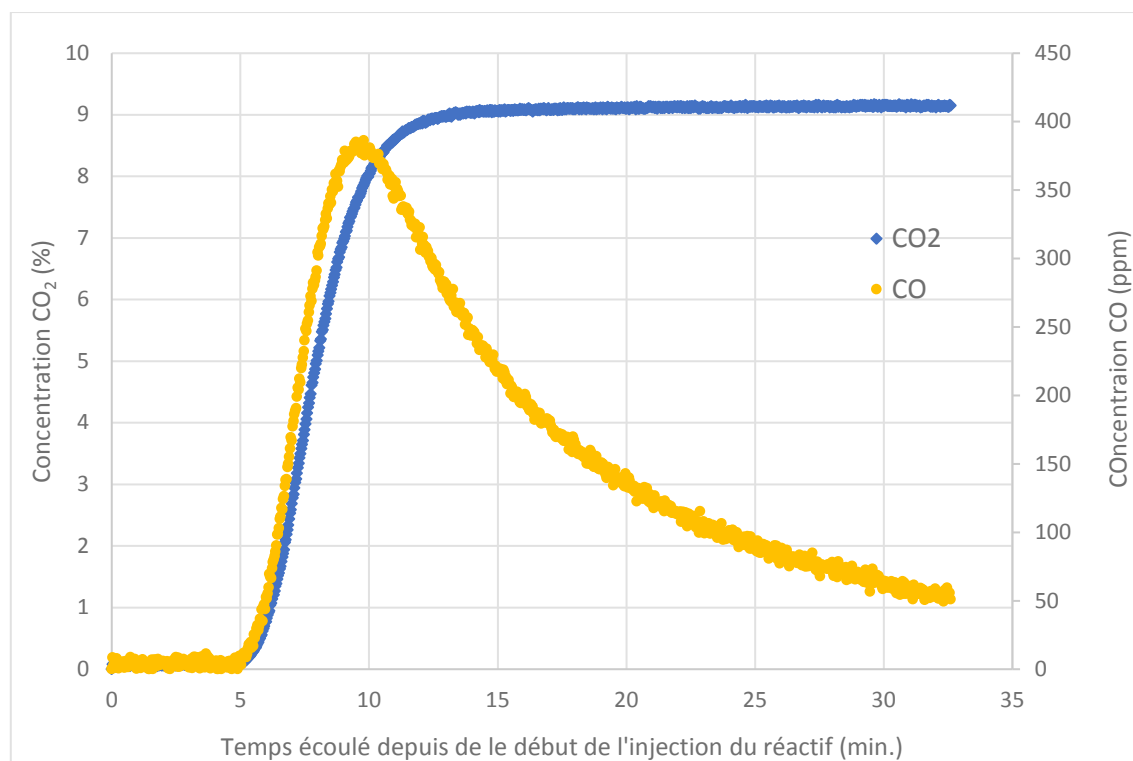


Figure 4.2. Suivi des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de réoxydation de l'essai de validation de la réaction.

On remarque tout d'abord que les concentrations des deux espèces sont stables pendant les cinq premières minutes de l'étape, après quoi elles augmentent toutes deux rapidement. Ceci est probablement dû au faible débit de gaz utilisé lors de l'essai. En effet, California Analytical Instruments recommande un débit de gaz minimal de 500 ml/min pour son spectromètre *Model 200*. Or, le débit utilisé dans le cadre de cet essai représentait moins de 10% de cette valeur. On peut donc raisonnablement supposer que le délai observé correspond au temps nécessaire pour que les gaz de sortie remplissent la tubulure avant d'atteindre la cellule de mesure du spectromètre.

En analysant les courbes séparément l'une de l'autre, on observe que la courbe de CO₂ grimpe rapidement avant de se stabiliser à 9,1%, un peu plus de 10 minutes après que les premières molécules aient été détectées. Cette concentration est 1% plus faible que la concentration calculée par le montage de remplissage des bouteilles de gaz lors de la préparation de la bouteille de CO₂ - Ar. Ceci étant dit, comme l'objectif de l'expérience était d'effectuer une validation qualitative de la réaction, cette anomalie n'a pas été investiguée davantage.

La concentration de CO, quant à elle, augmente pendant environ cinq minutes jusqu'à atteindre une concentration maximale de 386 ppm, avant de redescendre. Ceci suggère une baisse progressive du taux de réaction, ce qui semble raisonnable compte tenu du fait que la réaction de réoxydation de la NiFe_2O_4 est essentiellement une réaction gaz-solide en *fed-batch* dans laquelle la concentration de réactif solide diminue progressivement. D'ailleurs, un profil très similaire avait été obtenu par Nordhei en faisant passer du CO_2 sur de la ferrite de zinc préalablement réduite, et ce dans un réacteur tubulaire chauffé à 300 °C. [25] Cette production de CO démontre sans aucun doute possible que la formulation développée dans le cadre de ce projet est capable de catalyser la réaction de gaz à l'eau inverse.

4.3 Essai de catalyse avec une formulation sans catalyseur

4.3.1 Introduction

Une fois le potentiel catalytique de la formulation validé, il fallait vérifier l'hypothèse selon laquelle le catalyseur était bien le seul ingrédient actif de celle-ci. Il a donc été décidé de répliquer un essai de catalyse concluant en utilisant cette fois une formulation catalytique sans catalyseur.

Comme démontré à la Section 4.1.2, la ferrite de nickel sert de source d'énergie dans le système de catalyse assistée par induction. La seule façon de mener un essai de catalyse sans ce matériau était donc d'utiliser un système avec une source d'énergie externe. Le montage de catalyse classique (voir Section 3.1.1) s'est donc imposé.

4.3.2 Cuvée 0 sans catalyseur

La formulation sans catalyseur a été préparée selon la méthodologie décrite à la Section 3.2.2. Les proportions des différents composants de la formulation, après l'étape de calcination, sont données à la Figure 4.3 ci-dessous.

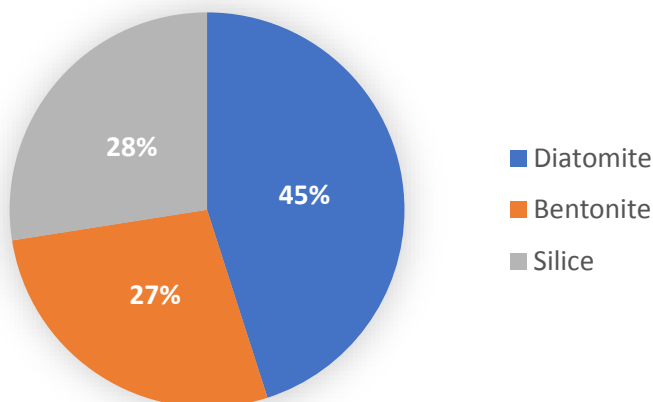


Figure 4.3. Composition massique de la formulation blanche, après l'étape de calcination.

4.3.3 Réduction à l'hydrogène

L'expérience a été réalisée dans des conditions très similaires à celles utilisées pendant l'étude comparative (voir Section 5.3). 8,573 g de formulation 0 ont donc été chargés dans le réacteur tubulaire et des morceaux de laine de quartz ont été placés à chacune de ses extrémités pour le maintenir en place. Le thermocouple dédié à l'échantillon a ensuite été installé afin de pénétrer ce dernier jusqu'à son centre. Une fois le réacteur prêt, le rotamètre dédié à l'argon a été ajusté afin de laisser passer 1017 SCCM. Le four a été réglé à une consigne de 400°C, ce qui a donné une température de 455°C à l'intérieur de l'échantillon une fois l'état de régime atteint.

La température voulue atteinte, le débitmètre dédié à l'hydrogène a été ouvert et ajusté de sorte à fournir un mélange de 5,0% d'H₂ dans de l'argon, pour un débit total de 1070 SCCM. L'étape de réduction a duré 60 minutes, après quoi l'alimentation en hydrogène a été fermée.

4.3.4 Ré-oxydation au CO₂

La phase de ré-oxydation de l'essai concluant ayant été effectuée à une température de 300°C telle qu'indiquée par le four, la même consigne a été utilisée pour ce test. Ceci donna une température de 360°C à l'échantillon. Afin de protéger celui-ci d'une possible oxydation, le débit d'argon a été maintenu pendant la durée complète du refroidissement.

Une fois l'état de régime atteint, les valves de chaque côté du réacteur ont été fermées et le circuit de contournement a été ouvert. L'alimentation en CO₂ a ensuite été ouverte et les deux rotamètres ajustés de manière à obtenir un débit total d'environ 1100 SCCM de gaz contenant 10% de CO₂. Finalement, la phase de ré-oxydation a été officiellement lancée en renversant les valves de manière à acheminer le gaz au travers du réacteur. L'étape a duré un total de 28 minutes, pendant lesquelles les valeurs de concentration mesurées par le spectromètre NDIR ont été observées par l'utilisateur.

4.3.5 Résultats et discussion

La Figure 4.4 montre l'évolution des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de ré-oxydation, depuis le lancement de l'acquisition de données du NDIR jusqu'à la fermeture de la valve d'alimentation en CO₂. Au niveau de la courbe de dioxyde de carbone, on peut y voir un pic positif associé à l'ouverture du rotamètre environ deux minutes après le début de l'acquisition. À ce moment-là, le gaz ne passe pas au travers du réacteur, mais dans le circuit de contournement, de sorte qu'il passe directement du mélangeur au spectromètre NDIR. Bien que le rotamètre ait été ajusté pour donner un débit de CO₂ correspondant à 10,1% du débit de gaz total, on voit que le spectromètre enregistre une valeur de 9,1 %. Il s'agit de la même concentration qui avait été détectée lors de l'essai de validation de catalyse présenté à la section 4.2. Ce dernier a été réalisé avec un système d'injection des gaz et un réacteur différent que l'essai décrit ici. Par conséquent, un problème de calibration du spectromètre semble l'hypothèse la plus probable pour expliquer cette anomalie.

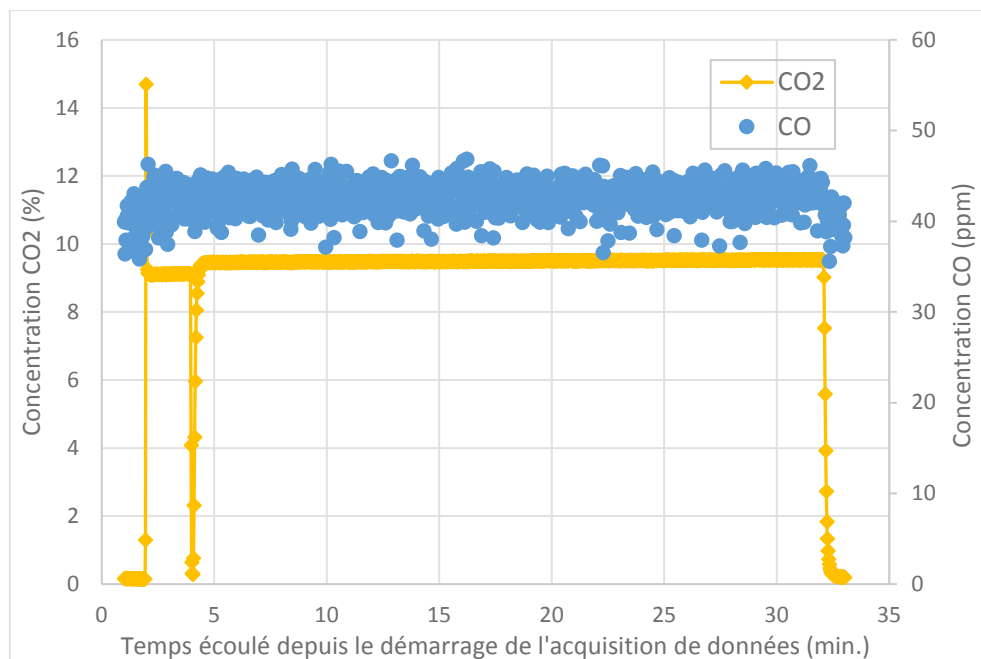


Figure 4.4. Suivi des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de ré-oxydation de l'essai de catalyse avec formulation « blanche ».

Environ quatre minutes après le début de l'acquisition, le signal de CO₂ plonge rapidement pour ensuite remonter tout-aussi rapidement et se stabiliser de nouveau. Cette perturbation correspond au moment où les valves situées à l'entrée et à la sortie du réacteur ont été réarrangées. À partir de ce moment, le gaz d'alimentation ne passe donc plus au travers du circuit du contournement, mais au travers du réacteur.

Étrangement, la concentration de CO₂ enregistrée par le spectromètre augmente légèrement à partir de ce moment-là, passant de 9,1% à 9,4%. Aucune explication n'a jusqu'ici été trouvée pour expliquer ce phénomène. Finalement, on constate que, la concentration du gaz perçue par le spectromètre augmente très lentement jusqu'à la fermeture du système d'injection du CO₂, passant de 9,4% à un peu plus de 9,5% en 28 minutes.

Du côté du monoxyde de carbone, le spectromètre semble percevoir essentiellement le même signal du début jusqu'à la fin de la phase de ré-oxydation, soit un signal fortement chaotique d'une valeur moyenne de 42,6 ppm avec un écart-type de 1,6 ppm (3,8%).

Ce dernier contraste fortement avec le signal obtenu pendant l'essai préliminaire de catalyse présenté à la section 4.2, où la concentration en CO augmentait très fortement dès l'ouverture de la valve d'alimentation en gaz pour atteindre un sommet de 386 ppm. Considérant que sa valeur moyenne est en deçà du seuil de bruit du détecteur de CO (50 ppm, voir Tableau 3.2), on peut en conclure que ce signal de CO est en fait du bruit de fond et que la réaction de gaz à l'eau inverse n'a donc pas eu lieu ici.

4.4 Création d'une courbe consigne – température pour le réacteur vertical

4.4.1 Introduction

Les hypothèses au sujet du système d'induction, du catalyseur et de la formulation ayant été validées, la voie était libre pour procéder à l'étude comparative. Ceci étant dit, il a été décidé d'effectuer une série d'essais dans le montage de catalyse assistée par induction afin d'établir la relation entre la consigne donnée au générateur d'induction et la température moyenne de l'échantillon. L'idée ici était d'utiliser cette relation pour atteindre des températures d'échantillon spécifiques lors des essais de l'étude comparative.

4.4.2 Méthodologie

Pour établir la relation en question, six essais ont été réalisés dans le réacteur vertical à différentes consignes d'ampérage. Les différentes valeurs utilisées apparaissent au

Tableau 4.1. On note que la consigne la plus élevée utilisée lors de ces essais est 600,6 A, ce qui représente 57% de l'ampérage maximal théorique de l'appareil. En fait, l'appareil *Ambrell* du laboratoire était limité par ses condensateurs, et ceux-ci ne pouvaient pas prendre un ampérage plus élevé.

Tableau 4.1. Valeurs de consigne utilisées pour établir la courbe consigne-température en ampères (A) et en pourcentage (%)

Consigne (A)	Consigne (%)
600,6*	57,20*
314,9	30,00
233,0	22,20
193,1	18,40
155,3	14,80
123,8	11,80

*Consigne maximale permise par le système

Afin que la courbe permette une bonne prédiction de la température pendant les essais réels, un soin particulier a été pris afin d'utiliser des conditions expérimentales semblables à celles qui prévaudraient pendant l'étude comparative. D'une part, les 8,6 g de formulation catalytique utilisés pour l'ensemble des essais ont été extraits de la cuvée B. D'autre part, tout au long du chauffage, le réacteur était alimenté par un débit d'argon de 1 l/min, qui était approximativement le débit prévu pour les essais dans ce réacteur. Les températures moyenne et maximale de l'échantillon, tels que données par la caméra thermique, étaient notées par l'expérimentateur de sorte à bien rendre compte de leur évolution. Chaque essai était arrêté lorsque la température cessait de varier de plus d'un degré Celsius par minute.

4.4.3 Résultats

À titre d'exemple, la Figure 4.5 montre les données obtenues pendant l'essai réalisé à une consigne de 155,3 A.

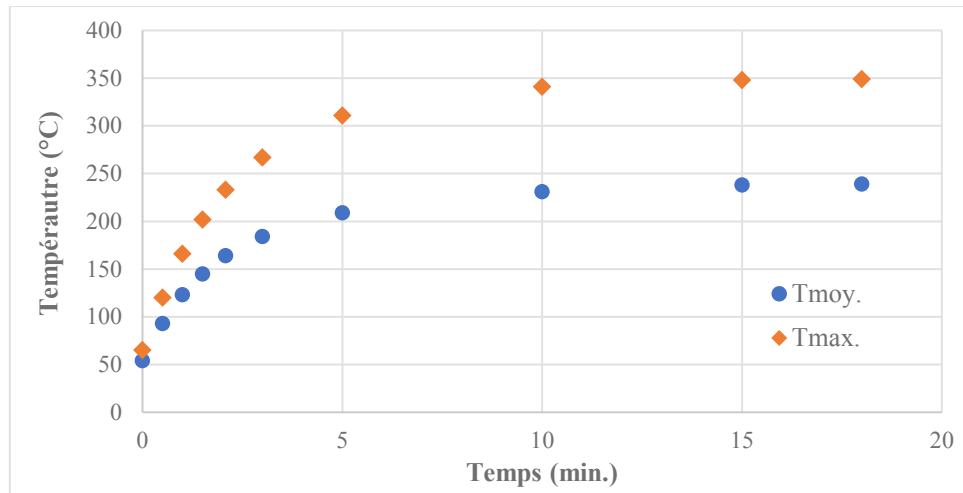


Figure 4.5. Évolution des températures moyenne et maximale lors de l'essai de chauffage par induction à 155,3 A de consigne. L'essai réalisé une seule fois.

On y voit que la température moyenne et la température maximale suivent toutes deux une tendance très similaire : elles augmentent rapidement pendant les cinq premières minutes du chauffage, puis cette augmentation ralentit progressivement pour devenir nulle environ 15 minutes après le démarrage de l'induction. Ceci indique l'atteinte d'un état d'équilibre thermique, de sorte que les températures finales peuvent être qualifiées de « températures en régime permanent ».

Tous les autres essais ont donné lieu à des courbes semblables, quoique le temps que prenaient les températures pour se stabiliser, ainsi que les valeurs finales de ces températures, variaient selon la consigne donnée au générateur. La Figure 4.6 montre les températures moyenne et maximale associées à chaque essai en fonction de la consigne de courant utilisé pour réaliser celui-ci.

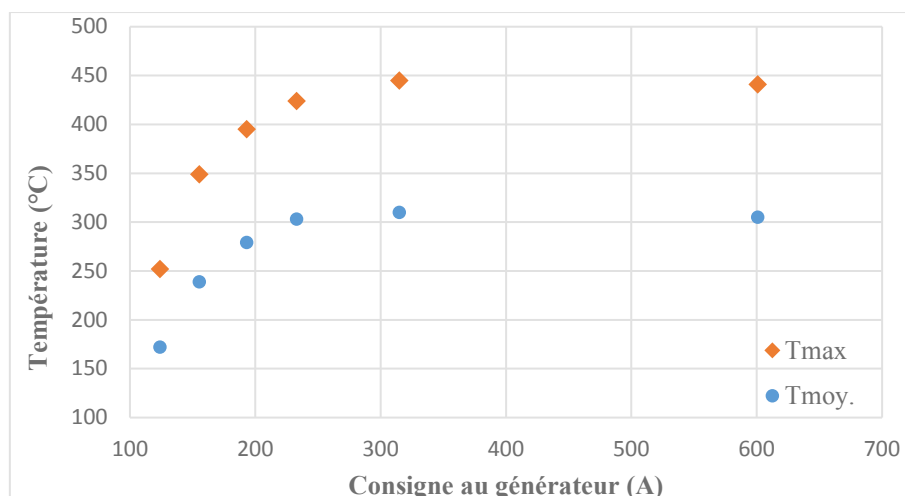


Figure 4.6. Valeurs à l'état de régime de température de l'échantillon lors des essais de chauffage dans le réacteur vertical. Chaque point représente un seul essai.

Comme on peut le voir sur cette figure, la température maximale et la température moyenne suivent essentiellement la même tendance par rapport à la consigne. Entre 100 et 200A, elles progressent de manière importante avec l'augmentation de l'ampérage envoyé par le générateur. À partir de 200A, cependant, le rythme d'augmentation ralentit jusqu'à devenir en apparence nul entre 314,9 A et 600,6 A. En fait, les valeurs moyenne et maximale de la température enregistrées à 600,6 A sont plus faibles que celles enregistrées à 314,9 A, ce qui est tout-à-fait contre intuitif. Comme cet essai n'a été réalisé qu'une seule fois, il est possible que ce résultat ait été vicié par une erreur de manipulation.

4.4.4 Discussion

Le fait que tant la température moyenne que la température maximale augmentent de moins en moins avec l'ampérage porte à croire qu'une forme d'équilibre s'installe dans les phénomènes d'échange d'énergie en jeu. Une hypothèse sur la nature de cet équilibre est qu'il est contrôlé par la température de Curie de la NiFe_2O_4 . En résumé, alors qu'une partie des nanoparticules de catalyseur serait en train de relâcher de l'énergie sous l'effet du champs magnétique, l'autre partie des nanoparticules aurait atteint la température de Curie du matériau ($\sim 590^\circ\text{C}$) [17] et ne réagirait plus du tout au champs.

Une fois ce mécanisme de désactivation en place, une augmentation de l'intensité du champ aurait donc deux effets opposés. D'une part, les particules dont la localisation vis-à-vis du champ ne permettent pas l'atteinte de la température de Curie absorberaient plus de puissance, de sorte que leur température augmenterait. D'autre part, dans la zone favorisée par le champ magnétique, celui-ci deviendrait plus intense de sorte que plus de particules se désactiveraient. Ceci étant dit, l'étude de ce phénomène ne faisait pas partie des objectifs du projet de recherche. Aucun essai n'a donc été effectué dans le but de valider cette hypothèse.

5 Étude comparative de catalyse

5.1 Introduction

L'étude comparative visait à obtenir des données quantitatives de conversion et d'énergie afin de comparer les deux montages réactionnels sur la base de l'énergie consommée par unité de CO_2 convertie. Pour ce faire, il a été décidé d'exécuter trois expériences de catalyse dans chaque réacteur, en faisant uniquement varier la puissance délivrée par le système de chauffage.

Initialement, chaque expérience réalisée dans le montage de catalyse assistée par induction devait avoir son équivalent dans le montage de catalyse classique. Pour que la comparaison tienne, certains paramètres avaient été fixés, soit :

- La cuvée de formulation catalytique : cuvée B, contenant 43 % de NiFe_2O_4 sur une base massique (voir la Section 3.2.2 pour la méthode détaillée de préparation);
- La masse de formulation catalytique utilisée : $\sim 8,6$ g;
- Le temps de contact entre le gaz d'alimentation et le catalyseur : $\sim 0,24$ s;
- La puissance de la source pour les paires d'essais équivalents.

Malheureusement, il s'est avéré que cette méthodologie n'était pas réalisable avec l'équipement disponible. En effet, la puissance n'était pas ajustable sur le four électrique, l'élément de celui-ci étant relié à un contact « arrêt/ marche » activé par un contrôleur de type PID. Pour contourner ce problème, il a été décidé que les températures des trois essais en réacteur horizontal seraient basées sur les valeurs de températures obtenues lors des essais réalisés dans le réacteur sous induction, ce qui impliquait de commencer par les expériences dans le montage vertical. La quantité d'énergie consommée serait calculée *a posteriori*.

L'idée consistait à analyser les résultats en trois temps. D'abord, il s'agissait d'obtenir expérimentalement les données nécessaires pour tracer une courbe de quantité de CO produit en fonction de l'énergie consommée pour chaque montage. Ensuite, l'équation de chaque courbe serait obtenue en traitant les points expérimentaux avec des méthodes d'ajustement des courbes. Ces équations permettraient finalement de trouver, pour chaque point expérimental obtenu dans le premier réacteur, la quantité de CO produit avec la même énergie dans le second. Ainsi, il serait possible de comparer les deux réacteurs selon l'efficacité avec laquelle ils utilisent l'énergie qu'ils consomment.

5.2 Essais de catalyse effectués dans le réacteur vertical

5.2.1 Introduction

Chaque expérience a été réalisée en deux étapes. La première étape consistait à chauffer le catalyseur par induction pendant 60 minutes tout en y faisant passer 1,05 L/min d'argon contenant 5,0 % d'hydrogène. Les paramètres expérimentaux correspondant à chaque essai sont décrits dans le Tableau 5.1 ci-dessous :

Tableau 5.1. Paramètres expérimentaux utilisés pour les essais menés dans le réacteur à induction

Code de l'essai	Masse de formulation catalytique (g)	Masse de NiFe_2O_4 (g)
V1	8,564	3,654
V2	8,565	3,655
V3	8,571	3,657

5.2.2 Méthodologie

5.2.2.1 Réduction du catalyseur à l'hydrogène

Pour cette étape, le générateur était ajusté à sa consigne maximale de courant (600,6 A) avant chaque démarrage. Les températures moyenne et maximale de la surface de l'échantillon étaient observées par l'écran de la caméra thermique et notées à toutes les cinq minutes. Généralement, les deux températures cessaient de varier après environ 30 minutes, après quoi le système était considéré en régime permanent.

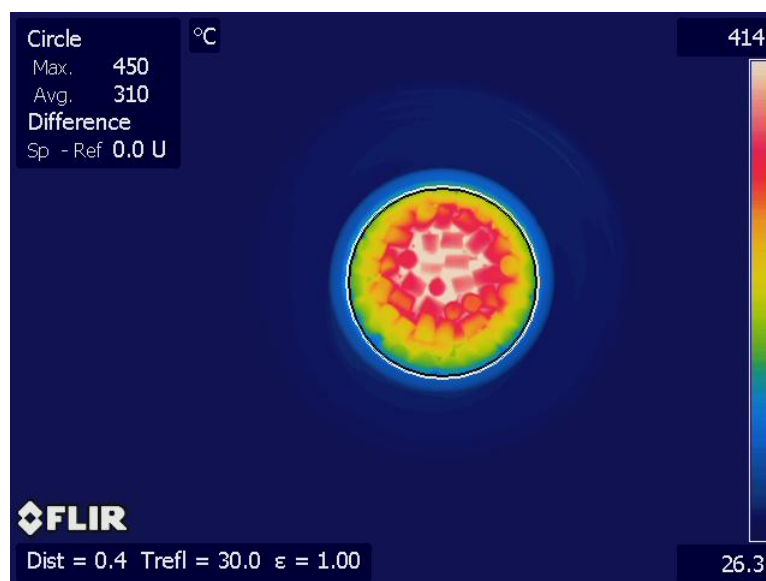


Figure 5.1. Image thermographique prise pendant l'essai V3, 30 minutes après le début de l'étape de réduction du catalyseur

À titre d'exemple, la Figure 5.1 montre une photo de l'échantillon de l'expérience V3 prise par la caméra infrarouge après 30 minutes. Tel qu'indiqué par l'échelle à droite de l'image, le blanc représente les surfaces à température maximale, tandis que le bleu profond représente les surfaces à température minimale. Sur l'image de la Figure 5.1, on peut noter un cercle bleu pâle tout juste à l'extérieur d'un mince cercle noir. Le premier correspond à la paroi de quartz du porte-échantillon, tandis que le second est la représentation graphique d'un outil dit « Cercle », disponible dans l'interface de la caméra thermique permettant de circonscrire une portion de l'image. Une fois configuré, cet outil permet d'obtenir des mesures sur la zone située à l'intérieur, informations qui sont affichées dans l'encadré en haut à gauche de l'écran.

Dans le cas des expériences décrites plus bas, l'outil « Cercle » était configuré au début de chaque essai afin de faire le suivi des températures maximale et moyenne de l'échantillon.

5.2.2.2 Réoxydation du catalyseur au dioxyde de carbone

Une fois l'étape de réduction terminée, le débitmètre d'hydrogène était manuellement fermé afin de maintenir le réacteur sous pression positive d'argon pendant les quelques minutes nécessaires pour préparer le montage pour l'étape de réoxydation au CO₂. Tel que montré à la Figure 1.1, cette étape consistait à faire passer un flux de CO₂ dilué au travers de l'échantillon chauffé afin de produire du CO.

Chaque étape de réoxydation au CO₂ a été lancée en démarrant le générateur de champ magnétique à la consigne de courant voulue. Les concentrations des gaz à la sortie du réacteur étaient mesurées par le spectromètre NDIR tout au long de l'expérience, et les valeurs étaient enregistrées au fur à mesure par l'ordinateur du montage.

La courbe décrite à la Figure 4.6 a été utilisée pour trouver les valeurs de consigne correspondant aux températures voulues, soit 375 °C, 400 °C et 425 °C. Comme ces températures tombaient entre les points de la courbe, une simple interpolation linéaire a été utilisée pour trouver les valeurs de consignes. Ces dernières apparaissent au Tableau 5.2 ci-dessous.

Tableau 5.2. Consignes de courant électrique utilisées pour l'étape de ré-oxydation des essais de catalyse assistée par induction

Code de l'essai	Température maximale désirée	Consigne au générateur (A)
V1	375°C	176,4
V2	400°C	199,5
V3	425°C	237,3

Comme pendant l'étape de réduction, la température de l'échantillon était suivie par l'expérimentateur via l'écran de la caméra thermique tout au long de l'étape de la phase de réoxydation. Lorsque la concentration de CO commençait à varier de moins de 5 ppm/min, la réoxydation était arrêtée en coupant simultanément l'induction et l'alimentation en CO₂.

L'alimentation en argon était maintenue afin d'aider au refroidissement de l'échantillon, et ce jusqu'à ce que la température de ce dernier descende sous les 100 °C. À ce moment-là, le flux d'argon était également coupé, et l'échantillon refroidissait dans le réacteur jusqu'au lendemain matin, où il était pesé.

5.2.3 Résultats

5.2.3.1 Évolution de la température pendant les deux phases de l'expérience

La Figure 5.2 ci-dessous montre la variation des températures moyenne et maximale de l'échantillon pendant les phases de réduction et de réoxydation du catalyseur durant l'essai V1. Dans les deux cas, l'axe des abscisses représente le temps écoulé depuis le démarrage du générateur d'induction.

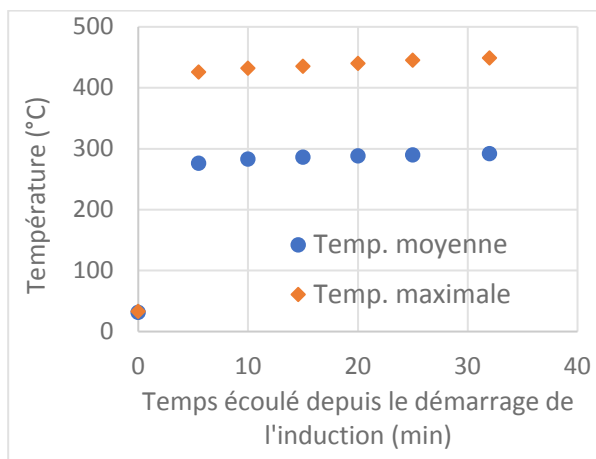


Figure 5.2(a)

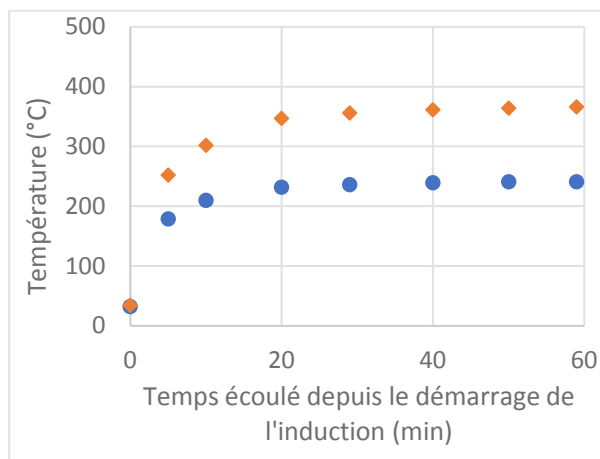


Figure 5.2 (b)

Figure 5.2. Évolution de la température pendant les phases (a) de réduction et (b) de réoxydation de l'essai V1 telle que suivie via la caméra thermique. L'essai a été réalisé une seule fois.

L'évolution de la température illustrée à la Figure 5.2(a) est très représentative de la phase de réduction des essais réalisés dans le montage à induction. En effet, telle que statuée dans la méthodologie, cette phase a été réalisée dans des conditions identiques à chaque essai. On y voit que la température augmente d'abord très rapidement dans les cinq premières minutes de la réaction. Son augmentation ralentit ensuite considérablement entre la cinquième et la dixième minute pour finalement se stabiliser. Ce résultat illustre bien l'un des avantages du chauffage par induction, à savoir la rapidité avec laquelle l'énergie est transférée de la source à l'échantillon.

La Figure 5.2(b) montre, quant à elle, les courbes générées par l'essai V1. Cet essai a été choisi à titre d'exemple parce qu'il s'agit de celui pendant lequel la consigne au générateur était la plus faible. Par conséquent, la montée en température de l'échantillon y a été moins rapide que dans les deux autres essais, ce qui permet de mieux l'observer. Malgré tout, la Figure 5.2b montre que les températures moyenne et maximale de l'échantillon augmentent tout de même rapidement au départ avant d'atteindre un état quasi-stable environ 40 minutes après le début du chauffage, ce qui suggère l'atteinte d'un état de régime stationnaire.

5.2.3.2 Influence de la puissance sur les températures en état de régime

Le Tableau 5.3 résume les résultats de températures et de puissances obtenus pour les trois essais pendant l'étape de réduction. La Figure 5.3 montre les résultats équivalents pour l'étape de réoxydation, cette fois-ci sous la forme d'un graphique. Tel qu'attendu, les valeurs de puissance et de température obtenues pendant l'étape de réduction du catalyseur ne montrent que de faibles écarts d'un essai à l'autre.

Tableau 5.3. Puissance et températures obtenues aux différents essais pendant la phase de réduction à l'hydrogène

	Réduction du catalyseur		
Essai	Puissance observée (W)	Température moyenne ** (°C)	Température maximale** (°C)
V1	936	292	449
V2	— *	314	447
V3	937	311	450

* La puissance n'a pas été notée pour ce test

** Température prise après l'atteinte du régime stationnaire, donc typiquement après 40 minutes

Au niveau de l'étape de réoxydation, on constate que les valeurs des températures à l'état de régime augmentent avec la puissance. On observe également que dans les essais V1 et V2, la température moyenne de l'échantillon surpasse à peine la température d'activation de la réaction de réduction du CO₂ sur la ferrite de nickel, qui est d'environ 225 °C. Ceci suggère qu'une partie du catalyseur contenu dans le porte-échantillon se trouvait sous 225°C pendant l'étape de réoxydation, et se trouvait donc à être inactif.

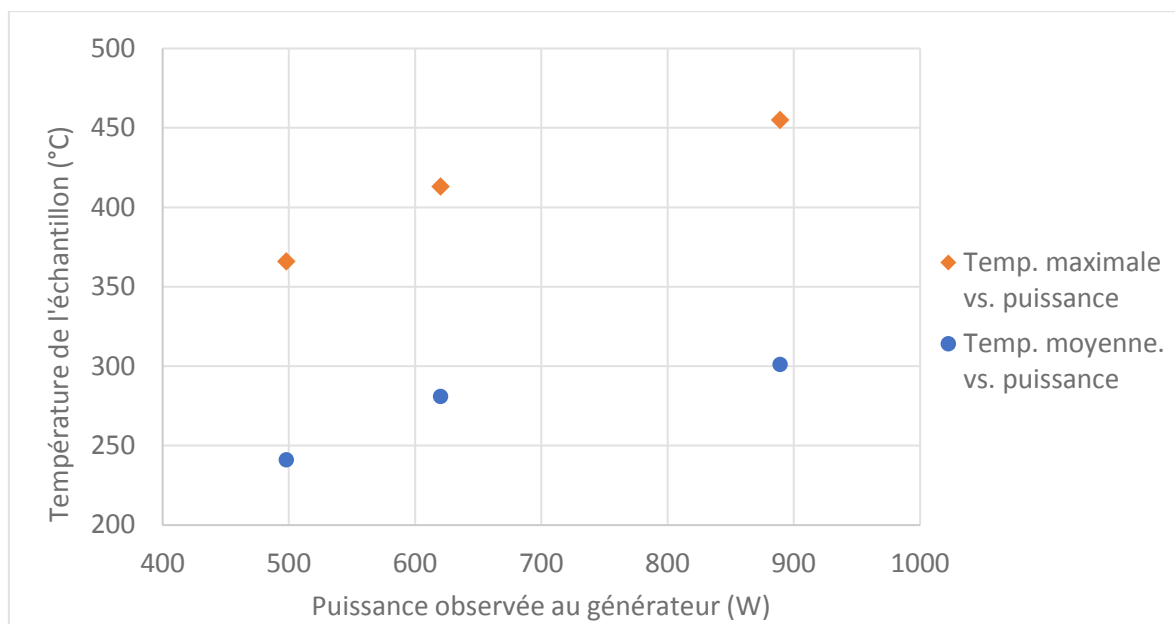


Figure 5.3. Températures atteintes par l'échantillon en état de régime permanent en fonction de la puissance observée au générateur, pendant la phase de réoxydation du catalyseur. Chaque point représente un seul essai.

Cette constatation a motivé une analyse plus approfondie des images obtenues par thermographie à l'aide du logiciel *ThermaCAM Researcher* de FLIR. À titre d'exemple, la Figure 5.4 montre la dernière image thermographique prise lors de l'essai V1. On y voit une ligne turquoise qui traverse l'échantillon de part en part. Celle-ci a été tracée par l'auteur dans *ThermaCAM Researcher* afin que le logiciel extraie les données de températures le long de cette ligne.

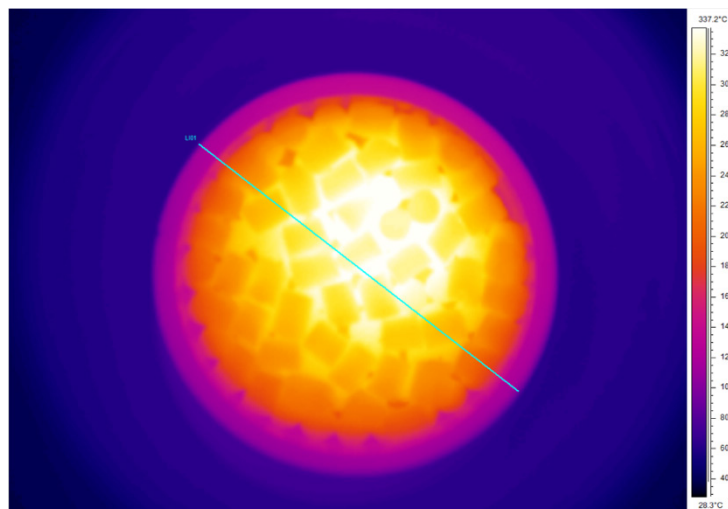


Figure 5.4. Image thermographique prise pendant l'essai V1, à 35 minutes de la phase de réoxydation. La ligne ayant servi à tracer le profil de température radial apparaît en turquoise.

Cette méthode a été utilisée pour obtenir les profils de température à la surface des échantillons à la fin de la phase de réoxydation du catalyseur, après l'atteinte de l'état de régime. Les trois profils sont illustrés à la Figure 5.5 ci-dessous.

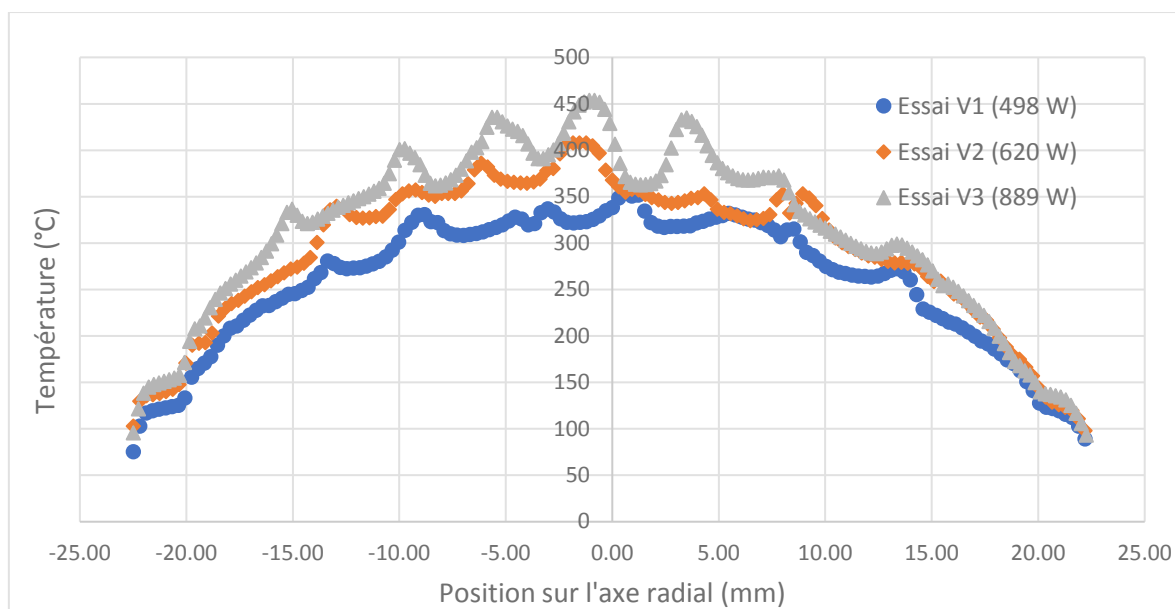


Figure 5.5. Profils radiaux de température à la fin de la phase de réoxydation du catalyseur

Cette figure montre qu'en général, la température d'activation de la réaction est atteinte dans une zone dont la frontière se situe entre 15 et 20 mm du centre du porte-échantillon. Sans surprise, plus la puissance augmente, plus la zone active de l'échantillon s'élargit, ce qui explique, entre autres, l'augmentation de la température moyenne de l'échantillon. À noter que les données prises entre 20,0 et 22,5 mm du centre correspondent à la paroi de quartz du porte-échantillon, qui apparaît en magenta sur l'image de la Figure 5.4.

Tous les profils montrent également un certain relief, lequel se prononce davantage avec l'augmentation de la puissance. Ce relief s'explique par le fait que la radiation infrarouge la plus intense provient de l'espace entre les cylindres de la couche supérieure de l'échantillon, comme on peut le voir à la Figure 5.4. En effet, la couche supérieure de l'échantillon ne couvrait pas toujours la totalité de la couche inférieure lors de chaque essai.

Ceci implique donc que la couche inférieure d'extrudats était à une température plus élevée que la surface de la couche supérieure. L'existence de ce profil longitudinal de température permet de conclure que la température moyenne calculée par la caméra thermique à partir de sa vue axiale sous-estime la température de l'échantillon en général.

Bien qu'elles ne contiennent qu'une information partielle, les courbes illustrées à la Figure 5.5 permettent à tout le moins d'obtenir une idée de la fraction de catalyseur active au sein de l'échantillon. En effet, si on se base sur ces courbes pour calculer le pourcentage de la surface qui se trouve à une température supérieure à 225 °C et qu'on applique cette proportion au volume de l'échantillon, on obtient les résultats donnés au

Tableau 5.4.

Tableau 5.4. Proportions de catalyseur actif à l'étape de ré-oxydation du catalyseur, estimées à l'aide du profil de température de la surface de l'échantillon

Essai	Proportion de catalyseur actif pendant l'étape de ré-oxydation
V1	49%
V2	61%
V3	64%

5.2.3.3 Suivi de la phase de réoxydation

Tel qu'énoncé précédemment, les concentrations de CO₂ et de CO ont fait l'objet d'un suivi pendant la phase de réoxydation de chaque essai. La Figure 5.6 montre, à titre d'exemple, les concentrations de CO et de CO₂ tout au long de l'expérience V3.

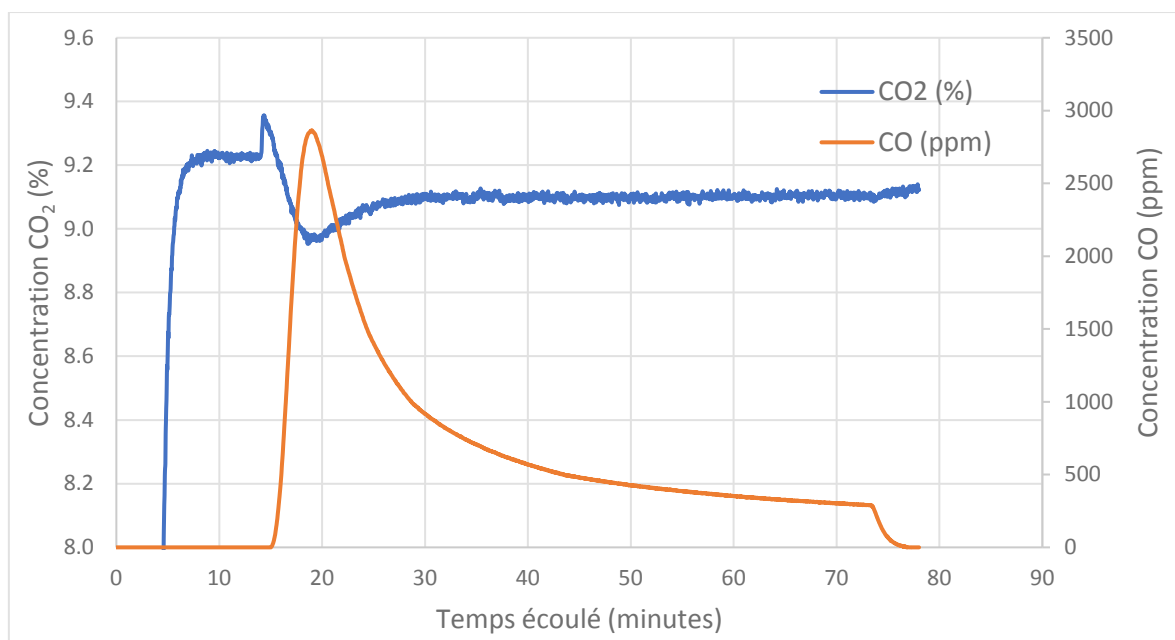


Figure 5.6. Essai de catalyse sous induction V3 — suivi des concentrations de CO et de CO₂ pendant la phase de réoxydation du catalyseur

La courbe de CO₂ de cet essai montre plusieurs particularités. Tout d'abord, on peut noter qu'avant le démarrage de la réaction, la concentration de CO₂ dans le réacteur s'est stabilisée à une valeur (9,22 %), laquelle est légèrement inférieure à celle visée (10 %). Cette différence s'explique probablement par la faible précision des rotamètres Brooks utilisés pour le dosage des gaz, le spectromètre NDIR ayant été calibré avec un gaz de référence avant le début de la série d'essais.

Une autre particularité est la présence d'un pic dans la courbe environ 14 minutes après le début de l'acquisition. Ce pic correspond approximativement au démarrage de l'induction. Un phénomène similaire avait été observé au même moment lors d'expériences passées, mais rien n'a jusqu'ici permis de l'expliquer.

La particularité la plus intéressante de cette courbe se trouve dans la « vallée » qu'on peut observer juste après le pic. Celle-ci montre la baisse de la concentration de CO_2 au même moment où la courbe de CO montre un pic ascendant fort. Le maximum de la courbe de CO correspond d'ailleurs au point minimum de cette vallée. Il ne fait donc aucun doute que la baisse de la concentration de CO_2 est le résultat de sa conversion en CO.

La suite de la courbe de CO_2 est un retour vers une concentration stable d'environ 9,1 %, soit 0,1 % plus faible que la concentration de départ. Cela suggère que même après les 59 minutes qu'ont durées la réaction, du CO_2 était toujours converti en CO. La tendance ascendante qu'affiche la concentration de CO_2 entre l'arrêt de la réaction (à 74 minutes) et l'arrêt de l'acquisition de données corrobore cette hypothèse.

La courbe de CO affiche quant à elle une valeur nulle jusqu'à environ 15 minutes après le démarrage de l'expérience, moment où la concentration de CO perçue par le spectromètre se met à augmenter très rapidement. Ce moment survient environ une minute après le démarrage de l'induction, ce qui représente probablement le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne la température d'activation de la réaction.

Le CO augmente ainsi pendant environ 15 minutes avant d'atteindre une concentration maximale de 2865 ppm. Passé ce point, la concentration de CO redescend selon une fonction exponentielle décroissante jusqu'à l'arrêt du générateur d'induction, soit environ 74 minutes après le démarrage de l'acquisition. Conformément aux attentes, cette courbe a la même forme que celle obtenue suite à l'essai de validation de l'activité de la formulation. (voir Section 4.2)

5.2.3.4 Influence des paramètres expérimentaux sur la quantité de CO produit

Le nombre de moles de CO produit pendant chaque essai a été calculé tel que décrit à la Section 3.3. Cependant, tel qu'indiqué au Tableau 5.5, la durée de la phase de réoxydation était légèrement différente d'un essai à l'autre.

Tableau 5.5. Quantité de CO produit par chaque essai de catalyse assistée par induction et durée correspondante de la phase de réoxydation du catalyseur

Essai	Quantité de CO produit (mmol)	Durée réelle de réduction (min)
V1	1,14	56
V2	1,41	57
V3	2,00	59

Afin de pouvoir comparer adéquatement les essais entre eux, le calcul de la quantité de CO produite a été réalisé une seconde fois en utilisant cette fois seulement les 55 premières minutes de réaction de chaque essai comme base de calcul. Les nouvelles valeurs ainsi obtenues sont illustrées à la Figure 5.7. Puisque la température moyenne enregistrée par la caméra thermique ne semble pas représentative de la température moyenne réelle de l'échantillon (voir Section 5.2.3.1), il a été décidé d'utiliser la puissance plutôt que la température comme base de comparaison entre les essais.

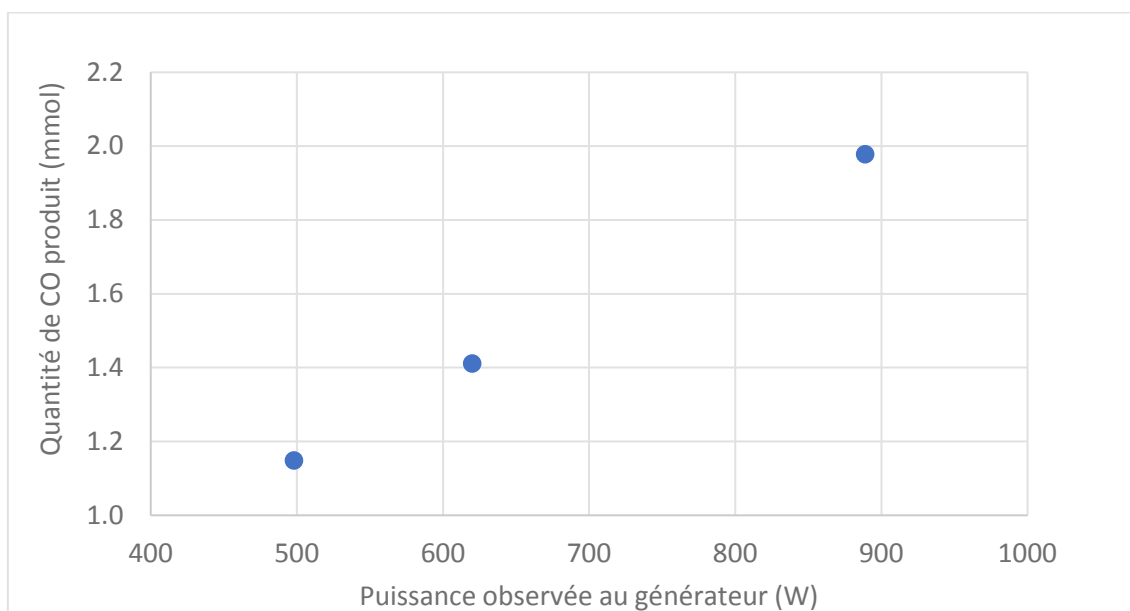


Figure 5.7. Quantité de CO produit par catalyse assistée par induction en fonction de la puissance de l'inducteur (durée de 55 min). Chaque point représente un seul essai.

La Figure 5.7 suggère que la quantité de CO augmente de façon monotone avec la puissance observée au générateur, ce qui est attendu d'une réaction endothermique. Ceci étant dit, les essais n'ayant été effectués qu'une seule fois, cette conclusion aurait besoin d'être confirmée par des répliques.

5.2.3.5 Observations post-réaction

La pesée des échantillons a permis de constater une perte de masse chez chacun de ceux-ci, laquelle est résumée au Tableau 5.6.

Tableau 5.6. Changement de masse des échantillons de catalyseur supporté pendant les essais de catalyse assistée par induction

Essai	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Différence relative (%)
V1	8,564	8,495	-1,40
V2	8,565	8,491	-1,59
V3	8,571	8,470	-4,71*

*Résultat faussé par la perte d'une partie de l'échantillon lors de l'extraction de ce dernier

Dans le cas de l'essai V3, malheureusement, des monolithes d'échantillons ont été perdus lors de l'extraction du porte-échantillon du réacteur. La perte de masse mesurée a donc été faussée par cette erreur de manipulation. Ceci étant dit, si on exclut ce résultat, on constate que les pertes de masse enregistrées pour les essais V1 et V2 sont du même ordre de grandeur.

L'observation des échantillons après les essais a permis de constater un changement de couleur en surface des monolithes. La Figure 5.8 montre des images prises de l'échantillon V3, dans le porte-échantillon, tout juste après que ce dernier ait été retiré du réacteur.



Figure 5.8(a)

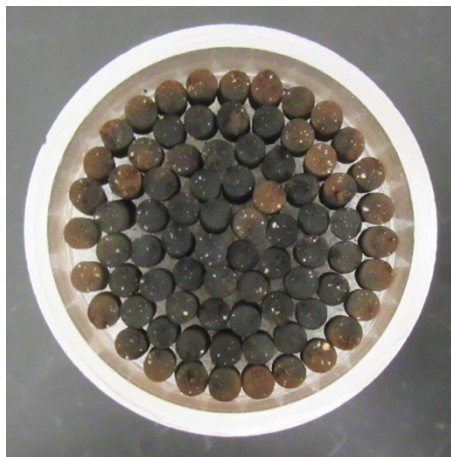


Figure 5.8(b)

Figure 5.8. Photos du porte-échantillon du réacteur à induction prises après l'essai V3, montrant l'échantillon avec (a) et sans (b) la couche supérieure de monolithes.

La Figure 5.8(a) montre l'échantillon complet, vu du dessus, tandis que la Figure 5.8(b) ne montre que la couche inférieure de monolithes. On y constate que du centre du porte-échantillon jusqu'à la dernière couche radiale de monolithes, les monolithes affichent une couleur charbon en surface. Même les monolithes de la couche radiale extérieure affichent des traces de cette coloration, souvent du côté faisant face à l'intérieur. La Figure 5.9 montre les couches inférieures et supérieures de l'échantillon V3, une fois extraites du porte-échantillon.



Figure 5.9(a)

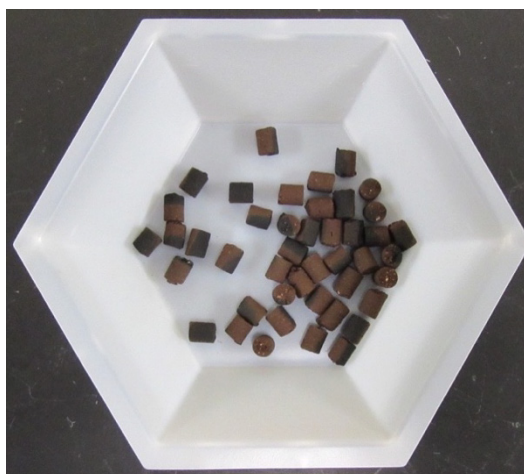


Figure 5.9(b)

Figure 5.9. Photos de l'échantillon utilisé dans l'essai V2 montrant la couche inférieure (a) et supérieure (b).

On constate que la couche inférieure contient un grand nombre de monolithes totalement couverts de noir, ainsi que quelques monolithes couverts à moitié parallèlement à leur axe longitudinal. La Figure 5.9(b) montre quant à elle beaucoup de monolithes partiellement couverts. Certains sont couverts à moitié parallèlement à leur longueur, tandis que d'autres le sont perpendiculairement à leur axe longitudinal. Bien que cela ne soit pas clair sur l'image, une inspection visuelle minutieuse a révélé que la totalité des monolithes de cette couche portait des traces de noir à sa surface. Comme la Figure 5.8(a) ne montre aucune trace de noir sur la surface supérieure de l'échantillon, on doit conclure que, dans le cas de la couche supérieure, toutes les surfaces couvertes de noirs étaient orientées vers le bas dans le porte-échantillon. L'inspection des échantillons utilisés lors des essais V1 et V2 a montré des résultats similaires.

5.3 Essais de catalyse dans le réacteur horizontal « classique »

5.3.1 Introduction

Les résultats obtenus dans le réacteur vertical ayant montré que les valeurs de température moyenne déterminées par la caméra thermique sous-estimaient celle de l'échantillon, il a été décidé de ne pas se servir de ces valeurs lors des essais en réacteur horizontal. Il a plutôt été décidé de s'inspirer des températures maximales atteintes lors de ces tests, ces dernières étant plus proches des valeurs rencontrées dans la littérature pour la réaction de gaz à l'eau inverse. Les températures visées à l'étape de réoxydation ont donc été fixées à 350 °C, 400 °C et 450 °C, tandis que la température de l'étape de réduction a été fixée à 400 °C, qui est la température utilisée par Bastien [26].

5.3.2 Méthodologie

5.3.2.1 Réduction du catalyseur à l'hydrogène

Tel que mentionné à la Section 3.1.1, l'échantillon de formulation catalytique était chargé dans le réacteur tubulaire de sorte à être contraint à chaque extrémité par des morceaux de formulation inerte.

Le thermocouple de type K était quant à lui ajusté de manière à ce que son extrémité se trouve le plus près possible du centre de l'échantillon, tant dans l'axe longitudinal que dans l'axe radial. Une fois l'échantillon dans le tube et celui-ci installé dans le montage, le rotamètre contrôlant l'argon était ajusté afin d'envoyer un débit de 1 l/min au travers du réacteur. Le four tubulaire était ensuite réglé pour atteindre une température d'environ 400 °C à l'intérieur de l'échantillon.

Une fois la température voulue atteinte, le rotamètre contrôlant l'hydrogène était ouvert et ajusté de manière à fournir environ 50 SCCM d'H₂ pur. Les débits combinés des rotamètres créaient donc un mélange de 5 % d'hydrogène dans l'argon, pour un débit total d'environ 1050 SCCM. Un tel débit permettait d'obtenir un temps de résidence du gaz équivalent à celui obtenu lors des essais effectués dans le réacteur vertical. Ce débit était maintenu pendant 60 minutes, après quoi le rotamètre d'hydrogène était fermé.

5.3.2.2 Réoxydation du catalyseur avec le CO₂

Puisque l'étape de réoxydation du catalyseur de chaque essai était effectuée à une température différente, le four devait d'abord être amené à la température voulue. Pendant ce temps, le débit d'argon était maintenu dans le réacteur pour protéger le catalyseur réduit de tout contact avec l'air ambiant. Le Tableau 5.7 ci-dessous montre la température visée pour chaque essai, le point de consigne correspondant ainsi que la température obtenue pendant l'essai.

Tableau 5.7. Températures visées et consignes au four utilisées lors des essais en réacteur horizontal

Code de l'essai	Température visée (°C)	Consigne de température utilisée (°C)
H1	350	290
H2	400	335
H3	450	400

Une fois la température atteinte, le réacteur était fermé et le circuit de contournement ouvert. Cela permettait à l'utilisateur d'ajuster les rotamètres d'argon et de CO₂ tout en lisant la réponse du spectromètre NDIR, le tout afin d'obtenir un mélange de 10 % de CO₂. À ce moment-là, l'enregistrement des données du spectromètre par l'ordinateur du montage était démarré.

Il ne restait alors qu'à lancer la réaction. Pour ce faire, la valve d'alimentation du réacteur était ouverte, tandis que, simultanément, celle du circuit de contournement était fermée. Dès cette opération terminée, le compteur relié au circuit de chauffage du four était immédiatement démarré.

Lorsque la concentration de CO commençait à varier de moins de 5 ppm par minute, l'expérience était arrêtée en coupant l'injection de CO₂ et en arrêtant simultanément le four et le compteur. L'arrivée d'argon était maintenue ouverte pour permettre à l'échantillon de refroidir sous atmosphère inerte jusqu'à environ 75 °C. Passé cette température, l'entrée d'argon était elle aussi coupée.

Une fois le réacteur suffisamment froid pour être manipulé à mains nues, le tube était déconnecté des valves et le contenu vidé dans deux récipients : le premier pour le matériel inerte et le second pour la formulation. Cette opération était menée de sorte que les quelques couches d'inertes de chaque côté de l'échantillon catalytique se retrouvent dans le même récipient que celui-ci. Cela permettait à la fois d'assurer que la totalité de la formulation catalytique soit récupérée et de séparer le matériel inerte intact de celui ayant pu être contaminé par le catalyseur. Le premier était en effet conservé et réutilisé dans les essais suivants, tandis que le second était simplement jeté. Une fois débarrassé des morceaux inertes, l'échantillon usé était finalement pesé.

5.3.3 Résultats

5.3.3.1 Évolution de la température pendant les deux phases de l'expérience

Le

Tableau 5.8 montre, pour chaque essai, la température en régime atteinte pendant l'étape de réduction ainsi que la moyenne temporelle et l'écart-type de la température enregistrée par le système d'acquisition de données pendant l'étape de réoxydation du catalyseur.

Tableau 5.8. Résumé des températures atteintes lors de chacune des étapes des essais menés dans le réacteur horizontal

Essai	Réduction à l'hydrogène	Réoxydation du catalyseur	
	T de l'échantillon (°C)	T de l'échantillon, moyenne temporelle (°C)	T de l'échantillon, écart maximal à la moyenne (°C)
H1	391	359	< 1
H2	400	396	< 1
H3	398	459	< 1

Comme elle variait typiquement de moins d'un degré pendant toute l'expérience, la température de l'échantillon n'était notée qu'une seule fois pendant la réduction à l'hydrogène. Pendant l'étape de réoxydation, cependant, la température de l'échantillon était enregistrée à toutes les 2 secondes par le système d'acquisition dans le but de vérifier son évolution. Cependant, au cours de chaque essai, la température a dévié de moins de 1°C de la valeur moyenne indiqué au tableau.

5.3.3.2 Évolution de la réaction de réduction du CO₂

La Figure 5.10 montre l'évolution des concentrations de CO₂ et de CO à la sortie du réacteur lors de l'essai H3. Prises séparément, les courbes de CO₂ et de CO qui y figurent sont assez semblables à celles du réacteur vertical (voir Figure 5.6). Ainsi, la courbe de CO₂ montre une montée très rapide suivie d'un plateau, tandis que la courbe de CO montre la formation d'un pic

en début d'expérience, suivi d'une descente dont le rythme ralentit au fur et à mesure de l'avancement.

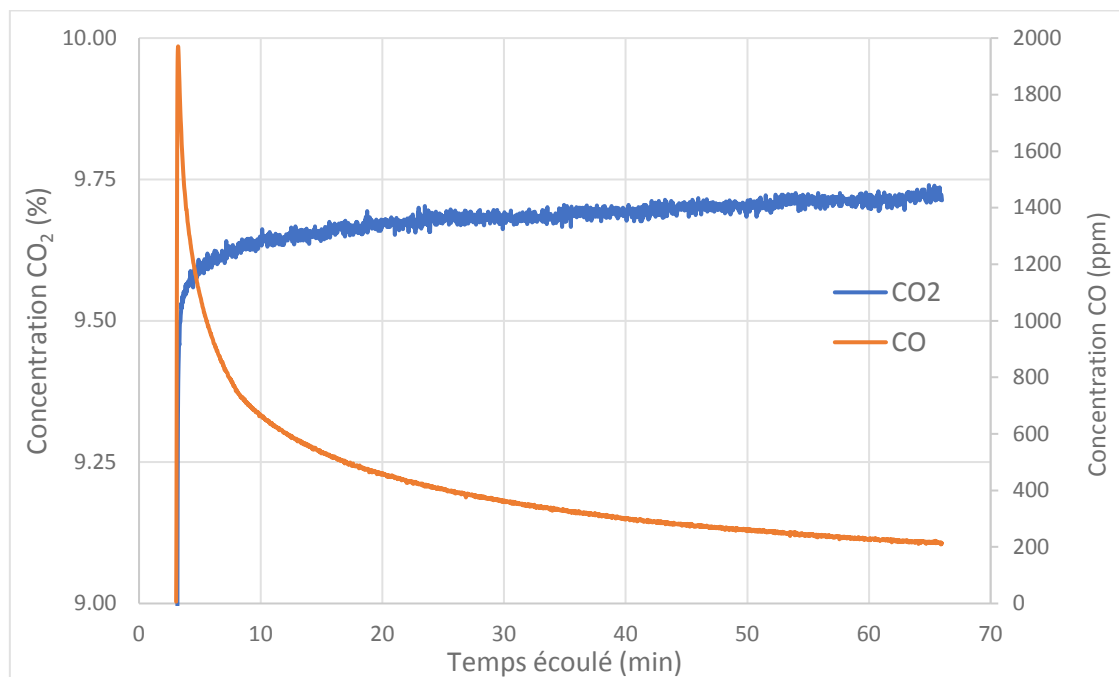


Figure 5.10. Évolution des concentrations de CO₂ et de CO pendant la phase de réoxydation du catalyseur de l'essai de catalyse H3

Pris ensemble, par contre, on remarque que les signaux des deux gaz sont détectés simultanément par le spectromètre NDIR, contrairement à ce qui se passait lors des essais en réacteur vertical. Cette différence s'explique par la différente méthodologie utilisée pour démarrer la réaction de réduction du CO₂.

En effet, dans les essais réalisés dans le réacteur vertical, la réaction était lancée en démarrant le générateur d'induction, ce qui créait un retard entre les signaux de CO et celui du CO₂, tel qu'expliqué précédemment (voir Figure 5.6). Dans les essais effectués en fournaise électrique, cependant, le catalyseur était déjà chaud au moment de l'injection des réactifs. Par conséquent, la réaction démarrait instantanément lorsque le gaz entra en contact avec l'échantillon, et le pic de CO apparaissait donc en même temps que la montée du CO₂. Cette synchronicité a malheureusement pour effet de masquer la consommation de CO₂ par la réaction.

5.3.3.3 Analyse de la quantité de CO produit

La quantité de CO produite par les essais réalisés dans le réacteur horizontal a été calculée telle que décrit à la Section 3.3. Le Tableau 5.9 ci-dessous montre les résultats ainsi obtenus.

Tableau 5.9. Quantité de CO produit pendant l'étape de réoxydation du catalyseur lors des essais en réacteur horizontal

Code de l'essai	Durée réelle de réoxydation (min.)	Quantité de CO produit (mmol)
H1	78	0,41
H2	29	0,85
H3	63	1,18

La durée de la phase de réoxydation ayant varié d'un essai à l'autre, un second calcul a été réalisé en utilisant seulement les données des 29 premières minutes de la phase de réoxydation. Cette durée correspond à la durée de la phase de réoxydation la plus courte parmi les essais. Ceci permet de comparer les essais entre eux sur la base de la température atteinte durant cette phase, ce qu'illustre la Figure 5.11 ci-dessous.

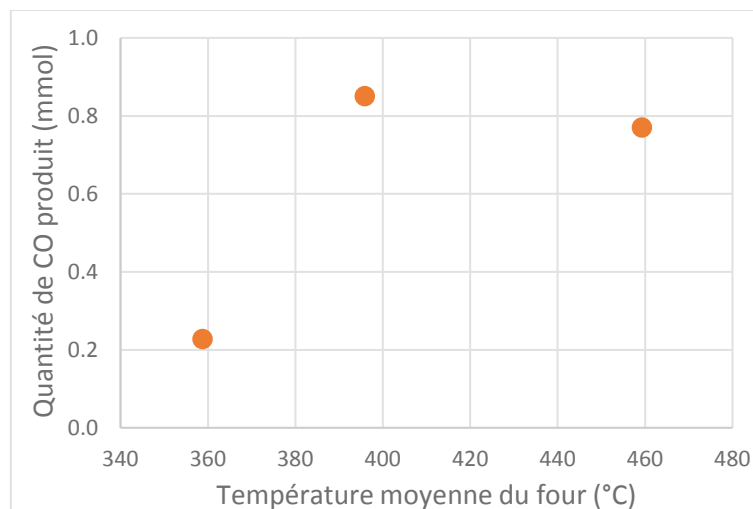


Figure 5.11. Quantité de CO produit lors des 29 premières minutes de la phase de réoxydation de chaque essai en fonction de la température moyenne de l'échantillon pendant cette étape. Chaque point représente un seul essai.

Les résultats illustrés à la Figure 5.11 ne permettent pas de distinguer une corrélation nette entre la température de la phase de réoxydation et la production de CO. En effet, les deux premiers points montrent une hausse de la quantité de CO produit avec l'augmentation de la température, ce qui corroborerait les résultats obtenus dans le réacteur vertical (voir Figure 5.7). Par contre, le troisième point, qui correspond à l'essai H3, suggère une baisse de la production de CO produite à plus haute température, ce qui est contre-intuitif. La seule explication qui semble plausible aux yeux de l'auteur serait qu'une réaction secondaire activée à haute température ait consommé du CO_2 ou encore du CO. La décomposition du CO_2 en carbone serait un exemple d'une telle réaction.

5.3.3.4 Observations post-réaction

Tout comme lors des essais menés dans le réacteur vertical, une perte de masse a été remarquée dans les échantillons utilisés dans le réacteur horizontal. Celle-ci est résumée au Tableau 5.10. Dans ce cas-ci, aucune erreur de manipulation n'a affecté les données. On peut donc constater que la perte de masse est très semblable d'un essai à l'autre, mais qu'elle semble suivre une tendance. La Figure 5.12 montre d'ailleurs la perte de masse de chaque essai en fonction de la durée de l'essai et de la température moyenne enregistrée pendant celui-ci.

Tableau 5.10. Changement de masse de l'échantillon de catalyseur supporté pendant l'essai

Code de l'essai	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Différence relative (%)
H1	8,5735	8,4948	-0,9%
H2	8,5738	8,4905	-1,0%
H3	8,5854	8,4702	-1,3%

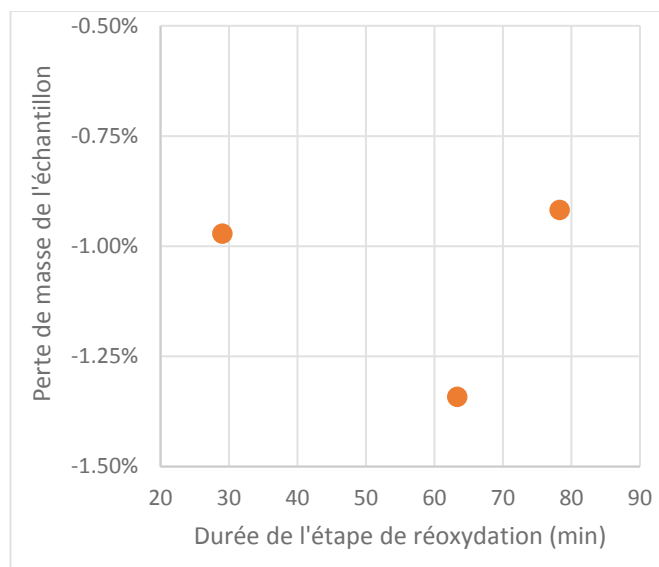


Figure 5.12(a)

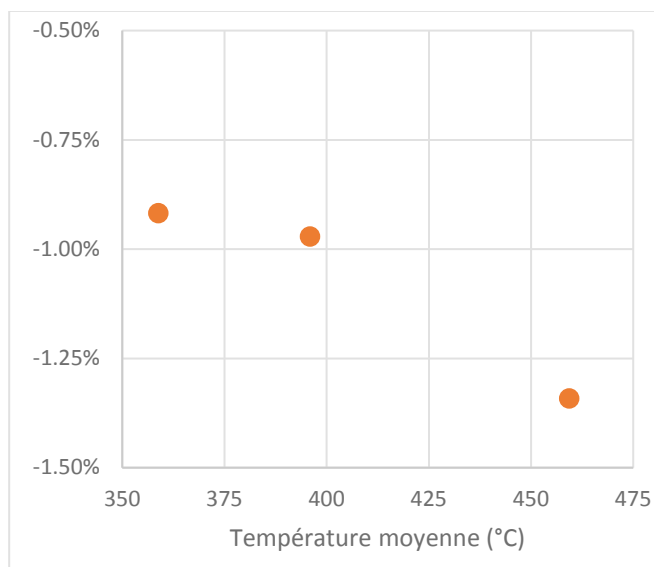


Figure 5.12 (b)

Figure 5.12. Perte de masse de l'échantillon en fonction de la durée (a) et de la température moyenne (b) de l'étape de réoxydation. Chaque point représente un seul essai.

La Figure 5.12(a) ne montre pas de corrélation claire entre la durée de l'étape de réoxydation et la perte de masse de l'échantillon. L'allure de la courbe illustrée en (b), en revanche, suggère qu'une augmentation de la température de l'étape de réoxydation mène à une perte de masse légèrement plus importante. Une analyse plus précise de la perte de masse en cours de procédé pourrait être réalisée par analyse thermogravimétrique.

L'inspection visuelle des échantillons utilisés a encore une fois montré un net changement de couleur à la surface des monolithes. Malheureusement, en raison de la réflexion de la lumière sur la surface du réacteur de quartz, les photos des échantillons prises alors que ceux-ci se trouvaient encore dans le réacteur n'ont pas permis de se prononcer sur la présence ou non d'un

motif tel que celui présenté par les échantillons utilisés dans le réacteur vertical. Seules les photos prises après la vidange du réacteur ont donc pu être analysées. La Figure 5.13 montre une photographie de l'échantillon utilisé dans l'essai H2. On y voit que la vaste majorité des monolithes de catalyseur affichent des traces de noir, mais également que cette coloration n'est pas répartie de manière homogène dans l'échantillon.



Figure 5.13. Photographie de l'échantillon utilisé lors de l'essai H2, après la vidange du réacteur

Une inspection visuelle plus approfondie a permis de constater qu'aucun des monolithes de cet échantillon ne présentait l'un ou l'autre des motifs bicolores observés chez les échantillons récoltés dans le réacteur vertical. Les échantillons récoltés suite aux essais H1 et H3 ont tous deux montré une coloration similaire.

5.4 Discussion

5.4.1 Apparence des échantillons

Le motif radial de coloration observé chez les échantillons suite aux essais réalisés dans le réacteur vertical (voir Figure 5.8(b)) ressemble beaucoup au profil de température affiché par l'échantillon durant ces essais (voir Figure 5.4), ce qui suggère que cette coloration est engendrée par un phénomène actif à haute température. Le fait que les monolithes de la couche

supérieure de l'échantillon ne soient colorés que sur les surfaces qui faisaient face à la couche inférieure corrobore cette corrélation.

En effet, tel que conclu à la section 5.2.3.2, la température de l'échantillon est maximale non seulement au centre radial de l'échantillon, mais également au centre longitudinal de celui-ci, autrement dit à l'interface entre les deux couches de monolithes. Deux hypothèses pourraient expliquer cette coloration. La première serait la formation de carbone à la surface des échantillons par la réaction de Boudouard. Une telle réaction a été observée avec d'autres spinelles par le groupe de Tamaura [27,35] et celui de Nordhei [37]. La seconde hypothèse serait la dégradation de l'un des constituants de la formulation pendant l'une ou l'autre des étapes des essais. La décomposition de la ferrite de nickel en présence d' H_2 , notamment, a déjà été observée dans la littérature. En effet, Nordhei a montré qu'il était possible de réduire totalement la $NiFe_2O_4$ en alliage Ni-Fe avec 5% d'hydrogène dans de l'hélium à 500°C [37], tandis que Bastien et Braidy ont obtenu ce même changement de phase dans des conditions similaires, quoiqu'à 400°C [26]. La seule façon de vérifier ces hypothèses seraient de caractériser davantage les échantillons post-réactionnels.

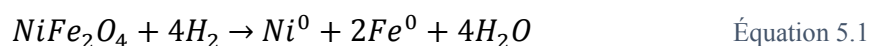
Pour valider l'hypothèse de la présence de carbone à la surface des échantillons, différentes options sont possibles. L'une d'entre elle serait d'utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB ou *SEM* en anglais) couplée à une technique d'analyse élémentaire de surface, comme l'EDX, pour observer de près les surfaces colorées et en connaître la composition atomique.

Une autre option serait d'utiliser l'analyse thermogravimétrique (ATG ou *TGA* en anglais) couplée à système d'analyse des gaz capable de détecter du CO_2 dans des concentrations de l'ordre du ppm, tel qu'un spectromètre à infrarouge ou encore un spectromètre de masse. Le principe de cet essai serait de mesurer la masse de l'échantillon tout en le chauffant à haute température et en l'exposant à un flux d'oxygène pur. S'il y a présence de carbone à la surface, celui-ci devrait s'oxyder en CO_2 . L'appareil d'ATG percevrait alors une perte de masse, tandis que le spectromètre à la sortie détecterait la présence de CO_2 . Sachant que la balance de l'ATG

est suffisamment précise, il serait même possible de mesurer la quantité de carbone émise par l'échantillon et de remonter ainsi à la quantité de carbone déposée à la surface.

5.4.2 Perte de masse des échantillons

Si on reprend les hypothèses émises à la section précédente, il est clair que la formation de carbone à la surface de l'échantillon ne permettrait pas d'expliquer une perte de masse chez celui-ci. Par contre, cette dernière pourrait être expliquée par la dégradation de la ferrite de nickel en alliage Ni-Fe. En effet, la conversion d'une molécule de NiFe_2O_4 en alliage se traduirait par la perte de quatre molécules d'oxygène sous la forme d'eau, tel que le montre l'Équation 5.1.



En convertissant cette équation en base massique, chaque gramme de NiFe_2O_4 convertie en alliage ferait perdre 0,273 g au total à l'échantillon. Pour un échantillon typique de 8,6 g de formulation B, une conversion totale de la ferrite se traduirait par une perte de masse de 12%. Les pertes de masse constatées pourraient donc être dues à la conversion d'une faible proportion de la ferrite en alliage.

Une autre hypothèse à considérer serait que la perte de masse soit associée à des lacunes réversibles d'oxygène qui, après avoir été générées lors de l'étape de réduction, n'auraient pas été comblées pendant l'étape de réoxydation. En se basant sur la valeur de δ obtenue par Nordhei [25], on obtient qu'un échantillon de 8,6 g de formulation B pourrait perdre jusqu'à 0,15 g en oxygène de manière réversible. Cela correspond à 1,7 % de sa masse de départ, ce qui est légèrement supérieur aux pertes de masse décrites aux sections 5.2.3.5 et 5.3.3.4. Il s'agit donc d'une hypothèse plausible.

Une façon de départager ces hypothèses serait de caractériser les échantillons ayant subi un cycle réactionnel complet par diffraction des rayons X (DRX). En comparant le diffractogramme de cet échantillon « usé » avec le diffractogramme d'un échantillon vierge, il serait effectivement possible de constater un changement de phase. Si la ferrite de nickel s'est effectivement dégradée en alliage Ni-Fe, on constaterait une perte de l'intensité des pics associés à la NiFe_2O_4 ainsi que l'apparition de pics associés à l'alliage Ni-Fe.

Si, par contre, les pertes de masse sont plutôt dues à des lacunes réversibles d'oxygène, aucune nouvelle phase n'apparaîtrait au diffractogramme. Cela ne validerait pas forcément la seconde hypothèse mais permettrait à tout le moins d'aiguiller de futurs travaux dans cette direction.

5.4.3 Comparaison des deux systèmes de chauffage

La Figure 5.14 montre la quantité de CO produit par chaque essai en fonction de l'énergie totale fournie au réacteur. Malheureusement, une erreur de manipulation a entraîné la perte des données du compteur lors de l'expérience H1, de sorte qu'il n'a pas été possible de calculer la dépense énergétique associée à cette expérience.

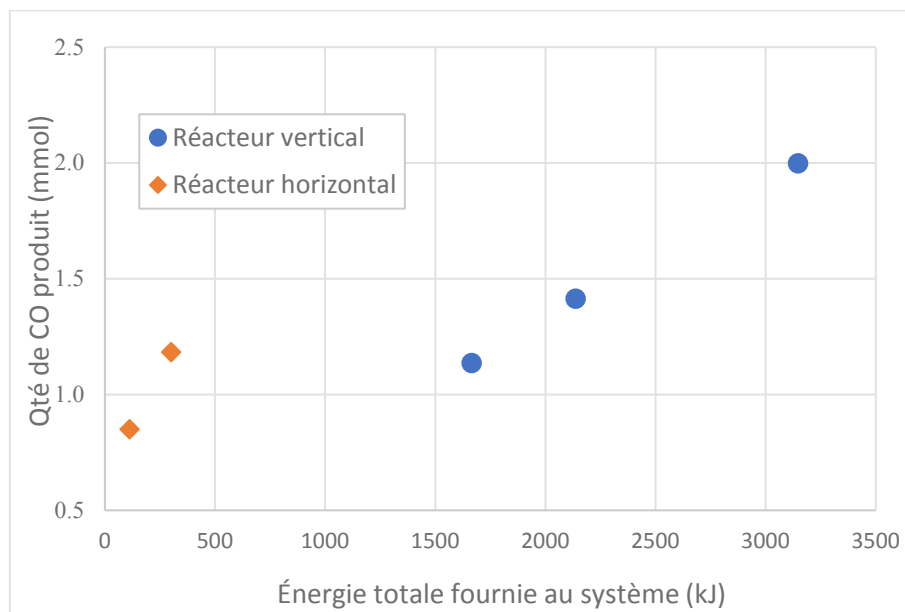


Figure 5.14. Quantité de CO produit par rapport à l'énergie investie pendant la phase de réoxydation pour tous les essais. Chaque point représente un seul essai.

Tel que vu à la Section 5.2.3.4, on voit que la quantité de CO produite par le réacteur à induction est une fonction plus ou moins linéaire de la quantité d'énergie fournie à l'échantillon. Ceci veut donc dire que pour l'intervalle de température testé, le ratio *énergie investie / quantité de CO généré* est à peu près constant.

Pour ce qui est du réacteur horizontal, le manque de données empêche d'établir une courbe, bien que l'on puisse imaginer que celui qui correspondrait à l'essai H1 se situerait quelque part en dessous et à gauche du point correspondant à l'essai H2. L'objectif d'établir une corrélation entre la quantité de CO générée et la quantité d'énergie investie pour chaque système réactionnel n'a donc pas été atteint.

À première vue, les données montrées à la Figure 5.14 permettraient tout de même de conclure que le réacteur horizontal nécessite beaucoup moins d'énergie pour générer une quantité similaire de CO que le réacteur à induction. Malheureusement, il s'agirait d'une conclusion hâtive, puisque plusieurs des hypothèses de base sur lesquelles reposaient la comparaison se sont avérées fausses ou n'ont pas pu être respectées.

En premier lieu, les conditions dans lesquelles l'étape de réduction du catalyseur a été exécutée n'étaient pas identiques dans les deux montages. Dans le réacteur horizontal, il est raisonnable de supposer que l'échantillon se trouvait à environ 400°C pendant les 60 minutes qu'a duré cette étape. Dans le réacteur vertical, cependant, la température dite « moyenne » n'a jamais dépassé 314°C. Cette différence de température a probablement eu une répercussion sur l'avancement de la réaction de réduction, et donc sur la quantité de catalyseur effectivement réduit à la fin de celle-ci. Or, ce catalyseur réduit agit comme un réactif solide dans la réaction de ré-oxydation. Comme le veut la théorie sur les réactions chimiques [3], une quantité moindre de réactif dans un réacteur *batch* ou *semi-batch* se traduira nécessairement par un taux de réaction plus faible et par une quantité totale de produit généré moindre. Le calcul de la quantité d'énergie investie par mole de CO généré est donc faussé.

Pour régler ce problème, il faudrait d'abord trouver une méthode permettant d'obtenir une valeur de température moyenne plus fidèle à la réalité du système. Une fois cela fait, une nouvelle série d'essai pourrait être réalisée dans le montage de catalyse assistée par induction, en prenant soin de suivre la température des échantillons pendant toute l'étape de réduction.

Une fois la température moyenne de l'échantillon obtenue pour chaque prise de donnée, une moyenne temporelle pourrait être calculée. Lors des essais dans le réacteur horizontal, il suffirait d'exécuter la réduction à l'hydrogène à la température calculée à l'étape précédente pour obtenir des conditions de réduction comparables.

En second lieu, la masse de catalyseur actif n'était pas constante d'un essai à l'autre. En effet, lors des essais en réacteur horizontal, les données de température collectées suggèrent que la totalité de l'échantillon se trouvait à une température suffisante pour participer tant à la réaction de réduction du catalyseur qu'à celle de ré-oxydation de ce dernier. Dans le cas des essais réalisés dans le réacteur vertical, cependant, les profils de température obtenus à partir des images thermographiques suggèrent qu'entre 36% et 51% de l'échantillon était probablement inactif pendant la phase de ré-oxydation du catalyseur, selon l'essai (voir Section 5.2.3.1). Ceci engendre donc un problème similaire à celui de la différence de température à l'étape de réduction.

Pour résoudre ce problème, il faudrait trouver un moyen de faire en sorte que tout l'échantillon soit minimalement à la température d'activation de la réaction à chaque étape de celle-ci. Pour ce faire, on pourrait par exemple modifier le porte-échantillon de façon à ce que la paroi du tube à la hauteur de l'échantillon soit moins conductrice et que l'échantillon perde donc moins d'énergie au contact de celle-ci. Comme le quartz est déjà en soit un mauvais conducteur thermique, il faudrait chercher du côté des réfractaires pour trouver un meilleur matériau.

Une autre méthode consisterait à optimiser la géométrie de l'échantillon vis-à-vis de celle du champ magnétique pour maximiser la transmission de l'énergie de la source à la cible. Les

logiciels de simulation multiphysique comme COMSOL, ANSYS ou OpenFOAM se prêtent généralement bien à ce genre d'exercice. Dans ce cas-ci, cependant, il n'existe présentement aucun modèle reconnu permettant de simuler le chauffage par relaxation de Néel. Il faudrait donc soit utiliser un modèle conçu pour le chauffage inductif par courants de Foucault en espérant obtenir des résultats similaires, ou soit développer un modèle à l'interne à partir d'une étude empirique.

En dernier lieu, la méthodologie utilisée pour exécuter l'étape de ré-oxydation comportait un biais qui sous-estime la quantité d'énergie consommée par le montage de catalyse dit « classique ». En effet, dans le montage de catalyse assistée par induction, la réaction de ré-oxydation démarrait presque immédiatement après le démarrage du générateur d'ondes. L'énergie dépensée par ce dernier pour chauffer la formulation catalytique de la température initiale ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) jusqu'à la température désirée était donc prise en compte dans les résultats. Dans le montage de catalyse « classique », cependant, l'échantillon avait déjà atteint la température visée au moment de démarrer la réaction de ré-oxydation du catalyseur. Comme le compteur était lancé en même temps que la réaction, l'énergie du préchauffage n'était donc pas prise en compte.

Bien qu'il soit possible de calculer théoriquement la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer l'échantillon de la température de la pièce à la température de la réaction de ré-oxydation, la valeur obtenue ne prendrait pas en compte les pertes du four, et serait donc elle-aussi biaisée. Deux autres méthodes pourraient par contre être utilisées pour obtenir l'énergie associée au préchauffage. La première consisterait à effectuer trois nouveaux essais de chauffage, dans lesquels l'échantillon serait porté de la température de la pièce à la température de ré-oxydation alors que le compteur serait actif. Il faudrait alors prendre soin d'utiliser les mêmes paramètres que ceux prévus à l'étape de ré-oxydation, tel que la même alimentation en gaz. La seconde méthode consisterait à utiliser une fois de plus un logiciel de simulation multiphysique pour créer un modèle du réacteur et simuler l'étape de préchauffage. Compte tenu des nombreuses hypothèses qu'il serait nécessaire de prendre pour bâtir un tel modèle, il serait probablement nécessaire de le valider avec au moins un essai de préchauffage réel.

Quelle que soit la méthode choisie, les valeurs d'énergies associées au préchauffage pourraient être additionnées aux quantités d'énergie déjà obtenues pour la conversion du CO₂ à température constante pour obtenir de nouvelles valeurs d'énergie totale ΔE_{total} , tel que le montre Équation 5.2. Ces dernières permettraient finalement de tracer une nouvelle fois la Figure 5.14 et de l'interpréter plus rigoureusement.

$$\Delta E_{total, T_A} = \Delta E_{Réox. \text{ à } T_A^\circ C} + \Delta E_{25^\circ C \rightarrow T_A} \quad \text{Équation 5.2}$$

- où T_A est une des températures de ré-oxydation déjà utilisée dans le réacteur horizontal (359°C, 396°C ou 459°C);
- ΔE_{total} est la quantité totale théorique d'énergie qu'il faudrait investir pour réaliser un essai de ré-oxydation non-biaisé à la température T_A ;
- $\Delta E_{Réox. \text{ à } T_A^\circ C}$ est la quantité d'énergie déjà obtenue lors des essais en réacteur horizontal pour la température T_A ;
- $\Delta E_{25^\circ C \rightarrow T_A}$ est la quantité d'énergie nécessaire pour élever la température de l'échantillon de la température pièce jusqu'à T_A .

6 Conclusion

6.1 Sommaire des résultats

Au cours de ce projet de recherche, une formulation catalyseur-matrice ayant comme ingrédient actif de la ferrite de nickel générée par plasma a été mise au point en s'appuyant sur les travaux de plusieurs auteurs. La méthode de préparation a été améliorée tout au long des travaux de recherche, de sorte que le protocole final permet d'obtenir rapidement et sécuritairement des monolithes de formulation de taille régulière.

Des essais ont montré que la poudre nanométrique de NiFe_2O_4 est capable d'atteindre une température moyenne apparente de 295 °C lorsque chauffée par une bobine alimentée avec un courant de 600 A oscillant à 170 Hz, ce qui est supérieur à la température d'activation de la réaction de gaz à l'eau inverse rapportée dans la littérature. Lorsque cette ferrite est intégrée à la formulation mentionnée précédemment à raison de 27% en masse, cette dernière est capable de catalyser la réaction de gaz à l'eau inverse découplée dans un réacteur catalytique conventionnel chauffé à 300 °C. Sans ferrite de nickel, cependant, une formulation semblable est incapable de produire du CO dans les mêmes conditions. Ces résultats permettent de conclure que la ferrite de nickel peut à la fois être utilisée comme source d'énergie et comme catalyseur dans la réaction de gaz à l'eau inverse assistée par induction électromagnétique.

Une étude a ensuite été menée dans le but comparer l'efficacité énergétique de la catalyse assistée par induction à celle d'un montage de catalyse hétérogène conventionnel dans lequel le réacteur est chauffé par une fournaise. Cette étude n'a pas permis de déterminer laquelle des deux méthodes de chauffage est la plus efficace, mais elle a permis d'obtenir une meilleure compréhension des avantages et inconvénients de l'induction électromagnétique dans un contexte de catalyse. L'induction s'avère ainsi beaucoup plus rapide que le chauffage en fournaise, l'échantillon pouvant être amené à la température d'activation de la réaction en quelques minutes seulement par la première méthode contre plus d'une demi-heure pour la seconde.

Ceci constituerait un avantage incontestable dans une application de réacteur opéré en cuvées. En contrepartie, le chauffage par induction produit des gradients de températures importants au sein du lit catalytique. Ceux-ci rendent non seulement la température moyenne de l'échantillon très difficile à mesurer, mais ils introduisent également un doute à savoir si ce dernier est réellement actif en totalité au cours de la réaction. Cette problématique rend l'interprétation des résultats difficile et devra être réglée avant qu'une mise à l'échelle de la catalyse en continu assistée par induction électromagnétique puisse être considérée.

Pour finir, l'étude comparative a donné lieu à quelques résultats inattendus. Par exemple, les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude ont tous montré une perte de masse de l'ordre de 1% ainsi qu'un changement de coloration localisé. Le ou les phénomènes en cause n'ont pas été identifiés, mais les résultats suggèrent une corrélation entre la coloration et la température.

6.2 Contributions originales

Ces résultats constituent pour la plupart des nouveautés dans le domaine de la catalyse et du chauffage par induction électromagnétique. D'abord, l'induction électromagnétique n'avait jamais été utilisée comme source d'énergie pour alimenter la réaction de gaz à l'eau inverse, au meilleur des connaissances de l'auteur. Parmi les quelques groupes travaillant sur l'application de l'induction à la catalyse, le groupe de Chaudret s'est jusqu'ici essentiellement concentré sur l'hydrogénation (aussi appelée *méthanisation*) du dioxyde de carbone, tandis que le groupe de Kirschning s'intéresse à des réactions de synthèse organique en phase liquide (voir Section 2.2.4).

Il s'agirait aussi de la première fois où le profil de température d'un lit catalytique chauffé par induction électromagnétique a été observé par thermographie infrarouge. Certes, la thermographie infrarouge a déjà été utilisée par les groupes de Kirschning et de Chaudret dans le cadre de leurs travaux respectifs. Dans le premier cas, cependant, les auteurs ont rapporté la température du micro-réacteur en entier plutôt que celle du lit catalytique.

Dans le second cas, le lit catalytique était bel et bien visible au travers d'une section de verre du micro-réacteur utilisé, mais les auteurs n'en ont rapporté que la température moyenne, et les images publiées n'ont pas une résolution suffisante pour que l'on puisse y distinguer un profil de température.

Finalement, le projet de maîtrise décrit en ces pages est l'un des seuls à aborder l'induction électromagnétique appliquée à la catalyse sous l'angle de l'efficacité énergétique. Bien que la méthodologie employée n'ait pas permis de fournir une réponse définitive à la question, elle a permis de mettre en lumière les défis associés au chauffage par relaxation de Néel, ce qui devrait permettre de développer une méthodologie plus robuste pour de futurs essais.

6.3 Travaux futurs

6.3.1 Améliorations à l'étude comparative

Tel que mentionné à la section 5.4.3, il n'a pas été possible de comparer l'efficacité énergétique des deux montages en raison de la perte de données et de la présence d'un biais dans le protocole des essais réalisés avec l'induction électromagnétique. Ceci étant dit, de l'avis de l'auteur, une étude comparative reste le meilleur moyen d'étudier l'efficacité énergétique de l'induction électromagnétique comme méthode de chauffage. Pour obtenir les résultats escomptés, cependant, plusieurs améliorations devraient être apportées tant à la méthodologie qu'aux montages expérimentaux.

D'une part, au niveau de la méthodologie, les protocoles devraient être modifiés de manière à uniformiser les conditions expérimentales. Premièrement, l'étape de réoxydation de chaque essai ne devrait être lancée qu'après que le lit catalytique eu préalablement été amené à la température de réaction voulue, et ce tant dans le réacteur à induction que dans le réacteur « classique ».

Deuxièmement, l'étape de réoxydation du catalyseur devrait avoir une durée fixe pour tous les essais. Ceci éviterait de devoir changer la plage de données après coup pour effectuer les calculs de moles de CO générées, ce qui a probablement nui à la précision des résultats dans la présente étude. Troisièmement, au moins deux essais pourraient être ajoutés à chacune des séries spécifiées à la section 5.1. Ceci permettrait d'obtenir un total de cinq points pour tracer les courbes de la Figure 5.7 et de la Figure 5.11, ce qui faciliterait grandement à identifier la relation mathématique unissant la quantité de CO produite à l'énergie consommée. Dans le même esprit, il serait pertinent que chacun des essais soit répliqué au moins deux fois, de façon à obtenir trois répliques pour chaque ensemble de conditions. Ceci permettrait de tirer des conclusions statistiquement robustes des résultats obtenus, ce qui n'a pas été possible dans la présente étude en raison de l'absence de répliques.

D'autre part, au niveau des montages, il serait pertinent de revoir le système de quantification de l'énergie électrique utilisée dans le montage de catalyse « classique » (voir section 3.1.1). Une mauvaise manipulation de l'expérimentateur a en effet causé la perte des données lors de l'un des essais réalisés dans ce montage, de sorte que la relation mathématique liant la quantité de CO généré et l'énergie dépensée n'a pu être étudiée. Une des possibilités serait de remplacer le système actuel de compteur par un ampèremètre connecté au système central d'acquisition de données. Ceci permettrait d'automatiser la mesure de l'énergie dépensée par le four et donc de minimiser les chances d'une erreur de l'expérimentateur.

6.3.2 Modélisation

Une étude expérimentale robuste telle que décrite précédemment permettrait certainement de mesurer l'efficacité énergétique du montage actuel de catalyse assistée par induction, mais ses conclusions ne pourraient pas être étendues à tous les réacteurs utilisant cette méthode de chauffage.

Pour pouvoir se prononcer sur l'efficacité énergétique de la catalyse assistée par induction électromagnétique en général, il est nécessaire de développer une meilleure compréhension de l'échange d'énergie à l'intérieur d'un lit catalytique chauffé par relaxation de Néel. Pour ce faire, le développement d'un modèle mathématique de l'échange de chaleur à l'aide d'un logiciel de modélisation par éléments finis comme COMSOL[®], ANSYS[®] ou encore OpenFOAM serait une voie très prometteuse.

Le réel défi d'une telle démarche consisterait à quantifier le terme « source » du bilan d'énergie, soit la puissance dissipée par le lit catalytique lorsque celui-ci est soumis au champ magnétique de l'inducteur. En effet, au meilleur de nos connaissances, aucun logiciel commercial ne propose actuellement de système d'équations permettant de simuler l'échange d'énergie par relaxation de Néel. Il existe bien quelques modèles théoriques de l'absorption du champ magnétique par un corps ferromagnétique dans la littérature [7], mais ceux-ci ont été développés pour résoudre des cas simples et seraient donc très difficiles à appliquer à une géométrie aussi complexe qu'un lit catalytique composé de plusieurs cylindres de catalyseur supporté.

Dans ce contexte, l'approche qui semble la plus prometteuse consisterait à développer un modèle par une approche empirique. Concrètement, une étude paramétrique pourrait être réalisée en effectuant des essais de chauffage par induction d'un lit catalytique en faisant varier des paramètres tels que la taille des extrudés, leur contenu en matériau magnétique, ainsi que la géométrie du lit vis-à-vis de celui de la bobine d'induction, et ce tout en mesurant la température à différents points du lit catalytique et du réacteur. Bien que cela ne soit pas possible avec le générateur actuel, il serait également pertinent de faire varier la fréquence du champ magnétique, laquelle a une grande incidence sur la puissance dissipée [43].

Complémentairement à cette étude, des mesures de la puissance dissipée spécifique (SAR) pourraient être effectuées afin d'obtenir une valeur plus précise pour le terme « source ». Pour ce faire, quelques avenues sont possibles.

La méthode la plus rapide consisterait à effectuer des mesures de magnétométrie sur un monolithe de formulation afin d'obtenir la courbe d'hystérésis magnétique du matériau. À partir de l'aire interne de cette courbe, on pourrait calculer la puissance dissipée par unité de masse (voir section 2.2.3). Bien que rapide, cette méthode nécessiterait de formuler un grand nombre d'hypothèses pour les calculs, ce qui pourrait nuire à la précision du résultat.

Une avenue beaucoup plus précise consisterait à soumettre un lit catalytique entier à l'une des méthodes calorimétriques proposées par Andreu et Natividad [6]. Cette approche permettrait de mesurer la puissance dissipée spécifique de la formulation dans des conditions beaucoup plus proches de celles utilisées lors des essais de catalyse, ce qui n'est pas possible avec la méthode précédente. Elle demanderait en revanche l'achat ou la construction d'un montage de calorimétrie, ce qui pourrait s'avérer coûteux.

Quelle que soit l'approche retenue pour le construire, un modèle de l'échange de chaleur au sein d'un lit catalytique chauffé par induction serait un outil puissant qui ouvrirait la porte à une multitude d'autres opportunités de recherche. Il pourrait par exemple être utilisé pour identifier les points faibles d'un montage en termes d'efficacité énergétique dans une optique d'optimisation. Il pourrait aussi servir à comparer rapidement ce montage à des réacteurs de catalyse hétérogène industriels ou encore aux montages développés par d'autres groupes travaillant sur la catalyse assistée par induction.

6.3.3 Caractérisation additionnelle des échantillons

Au-delà de l'aspect énergétique de l'induction électromagnétique, le projet présenté ici a soulevé quelques questions quant à l'intégrité de la formulation pendant la réaction de gaz à l'eau inverse découplée. En effet, la ou les causes des changements de masse et de coloration constatés sur les échantillons soumis aux essais de catalyse assistée par induction n'ont pas été élucidées. Tel que mentionné à la section 5.4, une caractérisation plus approfondie des échantillons post-réactionnels serait nécessaire pour régler cette question.

D'une part, une analyse de la composition des phases de ces échantillons par DRX permettrait de vérifier si l'une des phases d'origine n'a pas été dégradée par les essais. Une dégradation de la ferrite de nickel entraînant une perte nette d'oxygène est pour l'instant l'hypothèse privilégiée pour expliquer la perte de masse constatée. D'autre part, les monolithes affichant un changement de couleur devraient être étudiés. Par exemple, leur surface pourrait être analysée par MEB couplée à l'EDX afin de révéler la microstructure ainsi que la composition élémentaire des zones colorées. S'il s'avérait que ces zones montrent la présence de carbone, une analyse thermogravimétrique sous atmosphère oxydative permettrait ensuite de mesurer l'ampleur de ces dépôts.

Des travaux en ce sens ont déjà été amorcés par le Dr. Ignacio-Jorge de Castellanos-Beltran, qui a pris les rênes du projet après le départ de l'auteur. Au moment d'écrire ces lignes, celui-ci avait déjà procédé à la caractérisation des échantillons utilisés lors des essais cités précédemment par MEB, ATG, spectrométrie photoélectronique X (SPX ou *XPS* en anglais) et DRX. Les résultats obtenus jusqu'ici suggèrent que l'hypothèse de la formation de carbone n'est pas valide. En effet, non seulement aucun carbone n'a été décelé dans les échantillons post-réaction, mais certains d'entre eux ont montré la présence de magnétite (Fe_3O_4) et d'alliage Ni-Fe. La dégradation de la phase catalytique initiale est donc l'hypothèse actuellement privilégiée pour expliquer les changements de masse et de coloration cités précédemment. L'investigation du Dr. de Castellanos-Beltran se poursuit dans le but d'élucider pleinement la question.

Bibliographie

- [1] C. Adams, Applied catalysis: A predictive socioeconomic history, *Top. Catal.* 52 (2009) 924–934. doi:10.1007/s11244-009-9251-z.
- [2] A. Eloizo, A. Fioravante de Siqueira, C. Silva Danna, F. Silva Bellucci, F. Camargo Cabrera, L.E. Kerche Silva, Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for *Leishmania braziliensis*, in: D. Claborn (Ed.), *Leishmaniasis - Trends Epidemiol. Diagnosis Treat.*, InTech, 2014. doi:10.5772/57211.
- [3] H.S. Fogler, *Elements Of Chemical Reaction Engineering*, 4th (2006) 1080. doi:10.1016/0009-2509(87)80130-6.
- [4] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, New Synthetic Opportunities in Miniaturized Flow Reactors with Inductive Heating, *Chem. Lett.* 41 (2012) 562–570. doi:10.1246/cl.2012.562.
- [5] C. Tannous, J. Gieraltowski, The Stoner–Wohlfarth model of ferromagnetism, *Eur. J. Phys.* 29 (2008) 475. doi:10.1088/0143-0807/29/3/008.
- [6] I. Andreu, E. Natividad, Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia., *Int. J. Hyperthermia.* 29 (2013) 739–51. doi:10.3109/02656736.2013.826825.
- [7] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 1–18. doi:10.1063/1.3551582.
- [8] V. Connord, *Echauffement de nanoparticules par un champ magnétique haute fréquence : Applications en cancérologie et catalyse de réaction Fischer-Tropsch*, INSA de Toulouse, 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01198611>.
- [9] S. Ceylan, C. Friese, C. Lammel, K. Mazac, A. Kirschning, Inductive heating for organic synthesis by using functionalized magnetic nanoparticles inside microreactors, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 8950–8953. doi:10.1002/anie.200801474.

- [10] S. Ceylan, L. Coutable, J. Wegner, A. Kirschning, Inductive heating with magnetic materials inside flow reactors., *Chemistry*. 17 (2011) 1884–93. doi:10.1002/chem.201002291.
- [11] A. Kirschning, L. Kupracz, J. Hartwig, New Synthetic Opportunities in Miniaturized Flow Reactors with Inductive Heating, *Chem. Lett.* 41 (2012) 562–570. doi:10.1246/cl.2012.562.
- [12] A. Meffre, B. Mehdaoui, V. Connord, J. Carrey, P.F. Fazzini, S. Lachaize, M. Respaud, B. Chaudret, Complex nano-objects displaying both magnetic and catalytic properties: A proof of concept for magnetically induced heterogeneous catalysis, *Nano Lett.* 15 (2015) 3241–3248. doi:10.1021/acs.nanolett.5b00446.
- [13] A. Bordet, L.M. Lacroix, P.F. Fazzini, J. Carrey, K. Soulantica, B. Chaudret, Magnetically Induced Continuous CO₂Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 15894–15898. doi:10.1002/anie.201609477.
- [14] S.S. Kale, J.M. Asensio, M. Estrader, M. Werner, A. Bordet, D. Yi, J. Marbaix, P.-F. Fazzini, K. Soulantica, B. Chaudret, Iron carbide or iron carbide/cobalt nanoparticles for magnetically-induced CO₂ hydrogenation over Ni/SiRAlO_x catalysts , *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2601–2607. doi:10.1039/c9cy00437h.
- [15] C. Niether, S. Faure, A. Bordet, J. Deseure, M. Chatenet, J. Carrey, B. Chaudret, A. Rouet, Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC-Ni core-shell nanoparticles, *Nat. Energy*. 3 (2018) 476–483. doi:10.1038/s41560-018-0132-1.
- [16] Penn State University, Inorganic Chemistry (Wikibook), (2019). [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book:_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book:_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)) (accessed September 12, 2019).
- [17] Z. Karimi, L. Karimi, H. Shokrollahi, Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 2465–2475. doi:10.1016/j.msec.2013.01.045.

- [18] I. Polaert, S. Bastien, B. Legras, L. Estel, N. Braidy, Dielectric and magnetic properties of NiFe_2O_4 at 2.45GHz and heating capacity for potential uses under microwaves, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 731–739. doi:10.1016/j.jmmm.2014.09.027.
- [19] R.K. Grasselli, Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis, *Top. Catal.* 21 (2002) 79–88. doi:10.1023/A:1020556131984.
- [20] S. Bastien, Nanopoudres de ferrite de nickel produites par plasma inductif et analyse in situ de leur comportement thermochimique, 2017. doi:http://hdl.handle.net/11143/10973.
- [21] O.A. Fouad, K.S. Abdel Halim, M.M. Rashad, Catalytic Oxidation of CO Over Synthesized Nickel Ferrite Nanoparticles from Fly Ash, *Top. Catal.* 47 (2008) 61–65. doi:10.1007/s11244-007-9034-3.
- [22] B. V. L'vov, A.K. Galwey, Catalytic oxidation of CO on platinum, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 145–154. doi:10.1007/s10973-012-2241-6.
- [23] A. Khan, P.G. Smirniotis, Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 280 (2008) 43–51. doi:10.1016/j.molcata.2007.10.022.
- [24] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Intrinsic kinetics of low temperature catalytic methane–steam reforming and water–gas shift over $\text{Rh/Ce}\alpha\text{Zr}1-\alpha\text{O}_2$ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 389 (2010) 80–91. doi:10.1016/j.apcata.2010.09.005.
- [25] C. Nordhei, K. Mathisen, I. Bezverkhyy, D. Nicholson, Decomposition of carbon dioxide over the putative cubic spinel nanophase cobalt, nickel, and zinc ferrites, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6531–6537. doi:10.1021/jp7112158.
- [26] S. Bastien, N. Braidy, Reduction and Oxidation Behavior of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ Spinels Probed by Reactive in Situ XRD, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 11038–11050. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10966.
- [27] T. Kodama, T. Sano, T. Yoshida, M. Tsuji, Y. Tamaura, CO_2 decomposition to carbon with ferrite-derived metallic phase at 300 °C, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1443–1447. doi:10.1016/0008-6223(95)00094-T.

- [28] M.H. Khedr, A.A. Farghali, Microstructure, kinetics and mechanisms of CO₂ catalytic decomposition over freshly reduced nano-crystallite CuFe₂O₄ at 400-600°C, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 219–226. doi:10.1016/j.apcatb.2005.05.004.
- [29] H. Kato, T. Sano, Y. Wada, Y. Tamaura, M. Tsuji, T. Tsuji, S. Miyazaki, Methanation of CO₂ with the oxygen-deficient Ni(II)-ferrite under dynamic conditions, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 6350–6354. doi:10.1007/BF00369687.
- [30] X. Lu, F. Gu, Q. Liu, J. Gao, Y. Liu, H. Li, L. Jia, G. Xu, Z. Zhong, F. Su, VO_x promoted Ni catalysts supported on the modified bentonite for CO and CO₂ methanation, *Fuel Process. Technol.* 135 (2015) 34–46. doi:10.1016/j.fuproc.2014.10.009.
- [31] L. Kiewidt, J. Thöming, Predicting optimal temperature profiles in single-stage fixed-bed reactors for CO₂-methanation, *Chem. Eng. Sci.* 132 (2015) 59–71. doi:10.1016/j.ces.2015.03.068.
- [32] M. Sturznegger, L. D'Souza, R. Struis, S. Stucki, Oxygen transfer and catalytic properties of nickel iron oxides for steam reforming of methane, *Fuel*. 85 (2006) 1599–1602. doi:10.1016/j.fuel.2005.12.007.
- [33] R. Benrabaa, H. Boukhlof, A. Löfberg, A. Rubbens, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama, Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 595–604. doi:10.1016/S1003-9953(11)60408-8.
- [34] R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, A. Barama, Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane, *Catal. Today*. 203 (2013) 188–195. doi:10.1016/j.cattod.2012.06.002.
- [35] Y. Tamaura, M. Tabata, Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cation-excess magnetite, *Nature*. 346 (1990) 255–256. doi:10.1038/346255a0.

- [36] H.C. Shin, S.C. Choi, K.D. Jung, S.H. Han, Mechanism of M ferrites (M = Cu and Ni) in the CO₂ decomposition reaction, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1238–1242. doi:10.1021/cm000658b.
- [37] C. Nordhei, K. Mathisen, O. Safonova, W. Van Beek, D.G. Nicholson, Decomposition of carbon dioxide at 500 °C over reduced iron, cobalt, nickel, and zinc ferrites: A combined XANES-XRD study, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19568–19577. doi:10.1021/jp9049473.
- [38] T. Johann, *Thermocouple Theory*, Fort Wayne, 2009. http://www.pyromation.com/Downloads/Doc/Training_TC_Theory.pdf.
- [39] S. Bastien, N. Braidy, Controlled synthesis of nickel ferrite nanocrystals with tunable properties using a novel induction thermal plasma method, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 1–8. doi:10.1063/1.4837577.
- [40] Stephen E. Gross, United States Patent 4,253,990, (1981) 281–283.
- [41] J. Gil-Coba, S.C. Marie-Rose, J.M. Lavoie, Effect of Water Content and Catalysts Acidity in the Products Distribution During Propylene Synthesis with a Mixture of DME and Methanol, *Catal. Letters.* 146 (2016) 2534–2542. doi:10.1007/s10562-016-1887-2.
- [42] J. Freiding, F.-C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 210–218. doi:10.1016/J.APCATA.2007.06.017.
- [43] J. Hartwig, S. Ceylan, L. Kupracz, L. Coutable, A. Kirschning, Heating under high-frequency inductive conditions: Application to the continuous synthesis of the neurolepticum olanzapine (Zyprexa), *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 9813–9817. doi:10.1002/anie.201302239.